

Série A, n° 948

N° D'ORDRE

973

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ (MENTION SCIENCES)

PAR

Vasant AMBEKAR

1^{re} THESE

Modification structurale du polyundecanamide
Polyundecanamides N-Alcoxyméthyles

2^e THESE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 6 Février 1962 devant la Commission d'examen

M. CHAMPETIER Président

M. WILLEMART }
M. MAGAT } Examineurs



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550215_0030

Série A, n° 948

N° D'ORDRE

973

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ (MENTION SCIENCES)

PAR

Vasant AMBEKAR

1^{re} THESE

Modification structurale du polyundecanamide
Polyundecanamides N-Alcoxyméthyles

2^e THESE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 6 Février 1962 devant la Commission d'examen

M. CHAMPETIER Président

M. WILLEMART

M. MAGAT

} Examineurs

Janvier 1962

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen M. ZAMANSKY

G. JULIA	T Analyse sup. et algèbre sup.	CUVILLIER	T Micropaléontologie
De BROGLIE	T Théories physiques	JUNG	T Pétrographie
PRENANT	T Anatomie et histol. comparées	TRILLAT	T Microscopie et diffract. électronique
PÉRÈS	T Mécanique des fluides et applic.	WIEMANN	T Chimie organique et structurale
GRASSÉ	T Evolution des êtres organisés	JACQUINOT	T Spectrosc. et phys. céleste (Orsay)
PRÉVOST	T Chimie organique	VASSY	T Physique de l'atmosphère
CHAUDRON	T Chimie appliquée	DESTOUCHES	T Théories physiques
WYART	T Minéralogie et cristallographie	AMIEL	T Chimie générale
TEISSIER	T Zoologie	HOCART	T Minéralogie et cristallographie
MANGENOT	T Biologie végétale (Orsay)	MATHIEU (J.-P.)	T Physique (Optique)
AUGER (P.)	T Physique quantique et relativité	COUTEAUX	T Biologie animale (P.C.B.)
MONNIER	T Physiologie générale	MAY	T Zoologie (Orsay)
PIVETEAU	T Paléontologie	CHOQUET	T Théorie des fonctions et topologie
ROCARD	T Physique (E.N.S.)	FELDMANN	T Biologie végétale marine
CARTAN (H.)	T Mathématiques (E.N.S.)	GUINIER	T Physique des solides (Orsay)
LAFFITTE	T Chimie générale	JOST	T Physiologie comparée
FAVARD	T Géométrie supérieure	FORTET	T Calcul des probab. et phys. math.
COULOMB	T Physique du globe	SCHWARTZ	T Calcul différentiel et intégral
M ^{lle} COUSIN	T Biologie animale (S.P.C.N.)	CHOUARD	T Physiologie végétale
CHRÉTIEN	T Chimie minérale	MALAVARD	T Aviation (Technique aéronautique)
DRACH (P.)	T Zoologie	BRELOT	T Calcul différentiel et intégral
KASTLER	T Physique (E.N.S.)	NORMANT	T Synthèse organique générale
EPHRUSSI	T Génétique	BÉNARD	T Chimie minérale
RIVIÈRE	T Géologie (S.P.C.N.) et sédim.	BUVAT	T Botanique (E.N.S.)
GAUTHERET	T Biologie végétale (P.C.B.)	DUGUÉ	T Statistiques mathématiques
LUCAS R.	T Recherches physiques	SOULAIRAC	T Psychophysiologie
THOMAS (A.)	T Biologie cellulaire	ULRICH	T Physiologie végétale (E.N.S.)
ARNULF	T Optique appliquée	MARÉCHAL	T Optique théorique et appliquée
MORAND (M.)	T Enseignement de physique	KIRRMANN	T Théories chimiques
SOLEILLET	T Physique (P.C.B.)	CHADEFAUD	T Botanique
FORTIER	T Mécanique expér. des fluides	M ^{lle} LE BRETON	T Physiologie de la nutrition
DANJON	T Astronomie	SALEM	T Mathématiques générales
PETIT	T Biologie maritime	LELONG	T Applications de l'analyse à la géom.
QUENEY	T Météorologie et dynam. atmosph.	DEVILLERS	T Anatomie et histologie comparées
GALLIEN	T Embryologie	EHRESMANN	T Topologie algébrique
EICHHORN	T Botanique	FRANÇON	T Physique (S.P.C.N.)
De CUGNAC	T Biologie végétale (S.P.C.N.)	GLANGEAUD	T Géogr. physique et géol. dynamique
M ^{lle} CAUCHOIS	T Chimie physique	GODEMENT	T Mathématiques (M.P.C.)
THELLIER	T Physique du globe	PISOT	T Technique mathémat. de la phys.
L'HÉRITIER	T Biologie générale (Orsay)	ROCH (E.)	T Géologie
GRIVET	T Radioélectricité (Orsay)	SCHATZMAN	T Astrophysique
PONCIN	T Mécanique générale	TERMIER	T Paléontologie stratigraphique
DUBREIL	T Arithmétique et théor. des nombres	ZAMANSKY	T Mathématiques générales
QUELET	T Chimie organique	LENNUIER	T Physique (M.G.P.)
CAGNIARD	T Géophysique appliquée	RIZET	T Génétique (Orsay)
CHAMPETIER	T Chimie macromoléculaire	ROUTHIER	T Géologie appliquée



M ^{me} TONNELAT	T Physique théorique	M ^{lle} QUINTIN	T Electrochimie
DIXMIER	T Mathématiques (M.P.C.)	MONOD	T Chimie du métabolisme
SOUCHAY	T Chimie générale	BENOIT	T Physiologie animale (Orsay)
AIGRAIN	T Electrotechn. générale	De POSSEL	T Analyse numérique
BRUSSET	T Chimie systématique	CHARLOT	T Chimie analytique
LÉVY (M.)	T Physique théor. des hautes énergies	HAISSINSKY	T Radiochimie
M ^{me} CHAIX	T Chimie biologique	LEMÉE	T Physiologie vég. B.M.P.V. (Orsay)
M ^{me} HUREL-PY	Biologie végétale (P.C.B.)	GUÉRIN	T Chimie M.P.C. (Orsay)
PIAUX	T Chimie (M.P.C.)	CHATELET (M.)	Chimie (P.C.B.)
BRUN	T Mécanique théor. des fluides	JEAN	T Physique nucléaire (Orsay)
LEDERER	T Chimie biologique	MATTLER	T Physique S.P.C.N. (Orsay)
M ^{me} DUBREIL	T Mathématiques (Agrég.)	MICHEL (Louis)	Phys. théor. des htes énerg. (Orsay)
M ^{me} LELONG	T Mathématiques (E.N.S.)	BERGERARD	Zoologie (Orsay)
BELLAIR	T Géologie (S.P.C.N.)	BERTEIN	Electronique (Orsay)
COTTE	T Physique électricité	BOUSSIÈRES	Chimie des radioéléments (Orsay)
DUBOIS (J.-E.)	T Chimie organique	M ^{me} COUTURE	Thermodynam. et mécan. physique
LAMOTTE	T Zoologie (E.N.S.)	ELLENBERGER	Géologie appliquée s. le terrain
MICHEL (André)	T Chimie minérale (Orsay)	FRANC	Biologie animale (P.C.B.)
OLMER	T Energétique générale	SCHNELL	Botanique tropicale (Orsay)
ROUAULT	T Electricité (Orsay)	STOLKOWSKI	Physiologie générale
GAUTHIER	T Mécanique appliquée	ACHER	Chimie biologique (Orsay)
BARCHEWITZ	T Chimie physique	BAUDOIN	Biologie animale P.C.B.
BROSSEL	T Physique atomique	BEAUMONT	Biologie animale S.P.C.N.
BUSER	Physiologie comparée	BLAMONT	Géophysique ionosphère
CAMUS	Physiologie vég. (B.M.P.V.)	BOURREAU	Botanique
CASTAING	T Physique (Orsay)	CURIE (D.)	Physique (M.G.P.)
CURIEN	T Minéralogie et cristallographie	DURAND-DELGA	Géologie
MOYSE	T Physiologie végétale (Orsay)	FRÉON	T Chimie organique (Orsay)
NOIROT	Evolution des êtres organisés	HELLER	Physiologie végétale
PANNETIER	T Chimie générale (Orsay)	TORTRAT	Calcul des probabilités
POSSOMPES	T Zoologie	CAILLEUX	Géologie (S.P.C.N.)
PULLMANN	T Chimie théorique	MAGNAN	T Physique (S.P.C.N.)
TEILLAC	T Phys. nucléaire et radioactivité	DAUDEL	T Méc. ondul. appl. à la chim. théor. et à la physique nucléaire
TONNELAT	T Biologie physicochimique	M ^{lle} FOURCROY	Biologie végétale (S.P.C.N.)
VILLE	T Econométrie	M ^{me} CHOQUET-	
WILLEMART	Chimie (P.C.B.)	BRUHAT	T Mécan. analytique et mécan. céleste
DODÉ	T Chimie (Orsay)	M ^{lle} VEIL	Physiologie générale
FREYMAN	T Recherches physiques	LWOFF	T Microbiologie
GUINOCHE	T Biologie végétale (Orsay)	SIESTRUNCK	T Mécan. physique et expérimentale
ROLLET	T Chimie (P.C.B.)	LACOMBE	T Métallurgie des métaux nucléaires
M ^{lle} JOSIEN	T Chimie (S.P.C.N.)	BROCHARD	T Physique P.C.B. (Orsay)
CHEVALLEY	T Géom. alg. et théor. des groupes	CABANNES	T Mécanique générale
ARNOULT	T Electronique (Orsay)	LESIEUR	T Mathématiques M.P.C. (Orsay)
CHAPELLE	T Physique (Orsay)	MAZET	T Mécanique générale (Orsay)
DELANGE	T Mathématiques (Orsay)	CAIRE	Géogr. phys. et géolog. dynamique
DENY	T Mathématiques générales (Orsay)	COMOLET	Mécanique des fluides
GERMAIN	T Mécanique théorique des fluides	CORABCEUF	Physiologie animale
LUCAS (G.)	T Géologie	DELLOUE	Physique de l'exosphère
ALLARD	T Chimie physique	GORENFLOT	Botanique II (Orsay)
BERTHELOT	T Phys. fond. des haut. énerg. (Orsay)	HOUILLO	Biologie animale (P.C.B.)
BRICARD	T Météorologie et phys. de l'atmosph.	JULLIEN (J.)	Chimie (P.C.B.)
M ^{me} ALBÉ-FESSARD	Psychophysiologie	MALGRANGE	Technique mathém. de la physique
FRIEDEL	Physique des solides (Orsay)	OLIVIER	Anthropologie
JULIA (M.)	Etude des molécul. natur. compl.	NOZERAN	T Botanique II (Orsay)
LENDER	T Biol. animale (S.P.C.N.) - (Orsay)	BLANC-LAPIERRE	Physique E.N.S. (Orsay)
MAGAT	Physicochimie des radio-éléments		

Secrétaire général ... R. POULLAIN

A mes parents,

A ma femme,

Aux miens.

A mon Maître,

Monsieur le Professeur Georges CHAMPETIER,
Membre de l'Institut,

Professeur à la Faculté des Sciences de l'Université
de Paris.

Directeur Honoraire du Centre National de la
Recherche Scientifique.

Directeur des Etudes de l'Ecole Supérieure de Physique
et de Chimie Industrielles de la Ville de Paris.

En témoignage de ma profonde admiration.

Je remercie Monsieur le Professeur A. WILLEMART,
Professeur à la Faculté des Sciences de Paris, et Monsieur
le Professeur M. MAGAT, Professeur à la Faculté des Sciences
de Paris, d'avoir bien voulu faire partie de mon jury de
thèse.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de chimie macromoléculaire de l'Ecole Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles de la Ville de Paris, sous la direction de M. le Professeur Georges CHAMPETIER.

Je remercie M. le Professeur Georges CHAMPETIER pour les précieux conseils et les encouragements qui m'ont permis de mener à bien ce travail, et tiens à lui exprimer ma profonde gratitude pour sa grande bienveillance.

Je suis reconnaissant à M. le Professeur Jacques PARROD, de la Faculté des Sciences de Strasbourg, pour le parrainage et l'intérêt qu'il a porté à mes recherches.

Je remercie le Centre National de la Recherche Scientifique pour les facilités qu'il a bien voulu m'accorder.

Enfin, je ne saurais oublier la sympathique ambiance du Laboratoire; que tous mes camarades et anciens de Laboratoire, trouvent ici l'expression de mon amitié.

I N T R O D U C T I O N .

=====

C'est un fait bien connu que les liaisons hydrogène entre les chaînes moléculaires jouent un rôle très important dans les composés macromoléculaires linéaires naturels ou synthétiques, surtout dans les polymères utilisés comme fibres textiles. A cet égard, les polyamides forment un groupe dans lequel les liaisons hydrogène jouent un rôle essentiel. Elles sont responsables des propriétés remarquables tant mécaniques que physiques ou chimiques de ces composés, forte résistance à la traction accompagnée d'une certaine élasticité, point de fusion élevé, haute cristallinité, insolubilité dans les solvants courants etc.

La constitution chimique d'un polyamide est caractérisée par la présence des fonctions amide -CONH- régulièrement disposées dans une longue chaîne méthylénique. La suppression partielle ou totale des liaisons hydrogène entre les chaînes voisines par substitution de l'atome d'hydrogène du groupement amide par des groupements alcoyle, apporte des modifications profondes dans les propriétés. En général, on observe une diminution de la cristallinité; la ténacité et la résistance à la traction diminuent également; la solubilité est améliorée, et le polymère devient plus ou moins élastique. Il s'ensuit que le polyamide perd la plupart des propriétés qui sont recherchées pour les fibres textiles.

Les interactions hydrogène ont leur intensité maximale lorsque les atomes d'oxygène des fonctions amide d'une chaîne se trouvent à une distance de $2,8 \text{ \AA}$ des atomes d'azote d'une chaîne voisine.

La préparation de polyamides à liaisons hydrogène affaiblies ou même totalement supprimées peut-être réalisée soit :

- 1 - en gênant l'établissement des liaisons hydrogène par une répartition désordonnée des fonctions amide le long des chaînes macromoléculaires, ce qui peut être réalisé par copolycondensation par exemple de l'acide adipique et de l'acide sébacique, avec l'hexaméthylène diamine, ou d'un diacide avec deux diamines à nombre de $-\text{CH}_2-$ différent (1,2).

soit

- 2 - En supprimant les liaisons hydrogène par polycondensation de monomères N-substitués. Il suffit alors, de substituer un atome d'hydrogène de la fonction amine par un groupement hydroxyle, éthylénique, alcoyle, aryle, etc. La copolycondensation d'un monomère non N-substitué et d'un monomère N-substitué, permet de fabriquer un grand nombre de polymères ayant divers taux de substitution et, en conséquence, des propriétés physiques et chimiques variées (3,4, 5, 6). La substitution peut être effectuée sur le polymère déjà formé.

ou

- 3 - Par substitution d'atomes d'hydrogène n'appartenant pas au groupement amide pour écarter les chaînes macromoléculaires et créer un désordre latéral. Des méthodes analogues peuvent être mises

en oeuvre pour affaiblir la cohésion moléculaire d'autres composés macromoléculaires tels que la cellulose, l'alcool polyvinylique, le caoutchouc naturel, ou le polystyrène. (7, 8, 9, 10.).

Dans le cas des polyamides, les travaux actuellement publiés se rapportent principalement à l'action de l'aldéhyde formique sur une solution de "Nylon" dans l'acide formique, à la méthoxymethylation de fibres et à l'action de l'oxyde d'éthylène en milieu hétérogène (11, 12, 13).

Nous avons entrepris d'examiner un certain nombre de réactions chimiques d'alcoxyméthylation à l'azote sur le polyundécanamide, $\text{H}-\left[\text{NH}-(\text{CH}_2)_{10}\text{CO}\right]_n-\text{OH}$, et d'étudier les modifications de propriétés physiques qui en résultent. Ce travail est divisé en trois parties. La réaction peut être commodément effectuée sur le polyundécanamide à l'état dissous, mais elle nécessite ensuite, pour les emplois textiles, la transformation ultérieure en fil. Il peut être plus intéressant d'opérer sur le fil de polyundécanamide préformé, mais il s'agit alors d'une réaction en milieu hétérogène, qu'il est beaucoup plus difficile d'effectuer d'une manière régulière. Ainsi il nous a paru nécessaire d'étudier les deux modes de réaction.

PREMIERE PARTIE

=====

REACTION DE METHOXYMETHYLATION DU POLYUNDECANAMIDE EN MILIEU HOMOGENE.

GENERALITES.

REACTION DE METHOXYMETHYLATION.

- Partie expérimentale
- Détermination du taux de substitution.
 - (I) - Formaldéhyde combiné : Etude qualitative
Etude quantitative.
 - (II) - Dosage des groupements alcoxy.
 - (III) - Analyse élémentaire.

RESULTATS EXPERIMENTAUX.

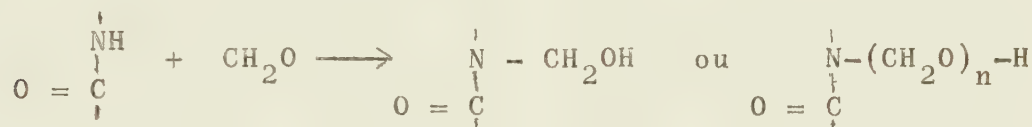
- (I) - Méthoxyméthylation
- (II) - Alcoxyméthylations:éthoxy, isopropoxy, propoxy,
benzoxyméthylation.

PROPRIETES DES PRODUITS N-SUBSTITUES.

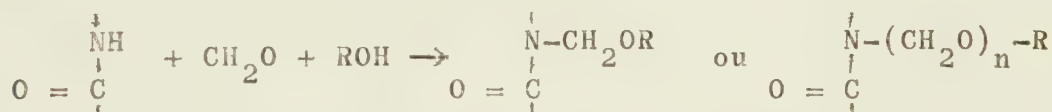
- (I) - Taux de substitution
- (II) - Point de fusion
- (III) - Stabilité et solubilité
- (IV) - Constitution
- (V) - Filage en solution.

GENERALITES

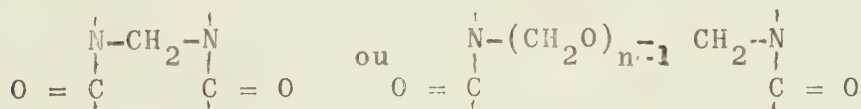
Dans le cas du polyundécanamide, la faible solubilité limite considérablement le champ d'investigation; parmi les solvants indiqués par AELION (14), nous avons choisi l'acide formique pur qui est, d'ailleurs, un bon solvant permettant d'obtenir un milieu convenablement homogène. L'aldéhyde formique est un composé très actif capable de réagir sur l'amide de la façon suivante :



En présence d'alcools aliphatiques ou aromatiques, le composé hydroxy méthylé se transforme en un groupement alcoxy méthylé ou aryloxy méthylé



Par chauffage du "Nylon" méthoxy méthylé en présence d'acide oxalique, il se produit un pontage conduisant à une structure tridimensionnelle (11, 12).



Dans toutes nos expériences, nous avons utilisé un polyundécanamide préparé au laboratoire à partir d'un acide amino-11 undécanoïque, fourni par "ORGANICO". Le monomère a été soigneusement purifié et polycondensé à 210° sous atmosphère inerte d'azote dans un tube chauffé dans une jaquette thermostatique. La durée de polycondensation a été de 150 minutes. Ce polymère a les particularités suivantes.

(I) Point de fusion : - La température de fusion a été déterminée au Bloc Maquenne. Le polymère commence à se ramollir à 185°, il colle alors sur le bloc et il est bien à l'état liquide à 186°.

(II) Masse moléculaire : - La masse moléculaire moyenne (16.800 ; $\overline{DP}_n = 92$) a été déterminée par dosage des groupements terminaux, $-NH_2$ et $COOH$; le groupement amine a été dosé par la méthode indiquée par WALTZ et TAYLOR (15) (Fig. 9). Elle consiste à mesurer la variation de conductivité électrique d'une solution du polymère dans un mélange de phénol et d'alcool au cours de l'addition d'acide HCl , $0,1 N$. Le dosage du groupement acide a été effectué par la méthode classique en titrant une solution du polymère dans l'alcool benzylique à 170°, à l'aide d'une solution de potasse ($0,1 N$) en présence de phénol-phthaléine comme indicateur, sous atmosphère d'azote.

(III) -- Viscosité intrinsèque : - Nous avons déterminé la viscosité intrinsèque du polymère en solution dans le m-crésol pur. La température du thermostat a été réglée à 25°. (Fig. 10).

REACTION DE METHOXYMETHYLATION.

Pour réaliser la réaction de méthoxyméthylation sur le polyundécanamide en solution, il nous a fallu, par une suite d'expériences préalables, déterminer les conditions optimales pour éviter la formation d'un produit tridimensionnel infusible et insoluble. Le mode opératoire suivant permet d'obtenir le polyamide N-méthoxy méthylé avec un taux de substitution maximum.

La réaction est effectuée dans un ballon à trois cols muni d'un agitateur mécanique à joint de mercure, d'une ampoule à décanter, et d'un réfrigérant. Le ballon est chauffé à $60^\circ \pm 1^\circ$, au bain-marie (Fig.1). 18,3 g de polymère (polyundécanamide 1/10 mole) sont dissous dans 55 g d'acide formique pur. Il faut 40 minutes pour obtenir une solution homogène et visqueuse.

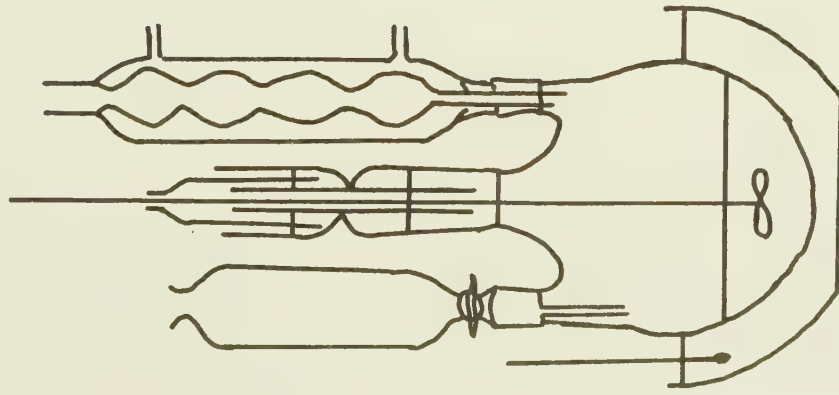


Fig. I :- Préparation du N-méthoxy méthyle polyundécaneamide en milieu homogène.

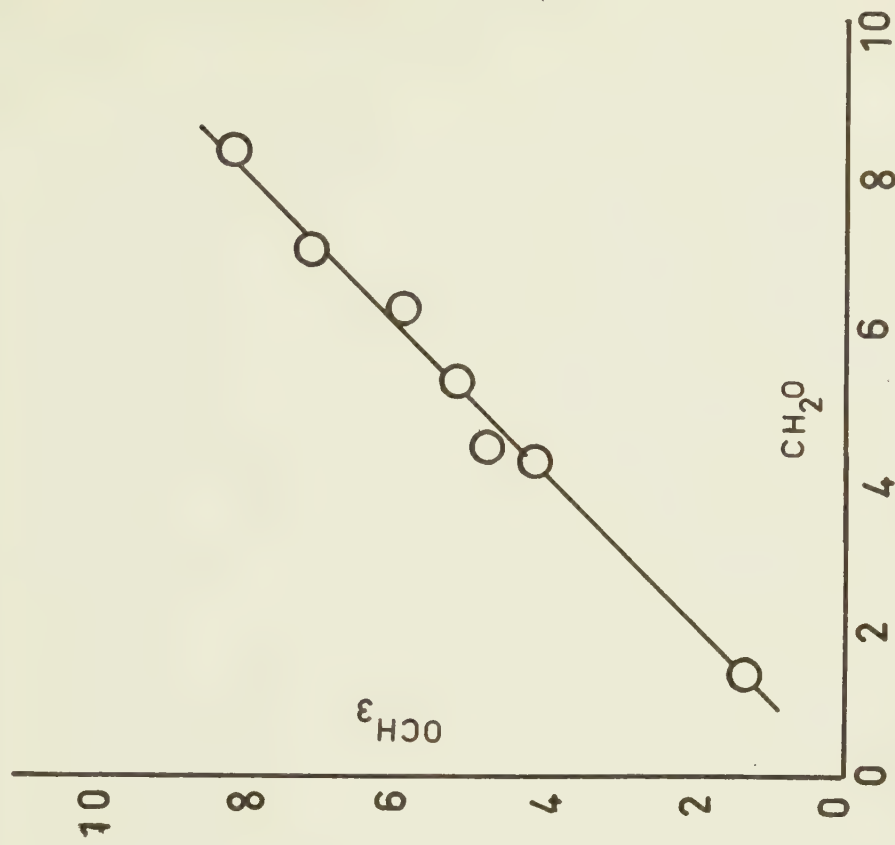


Fig. II :- Variation du formaldéhyde et du groupement méthoxy dans le polyundécaneamide méthoxyméthylé

On dissout séparément 24 g de trioxyméthylène dans 32 g d'alcool méthylique en présence d'une trace de soude caustique. Le trioxyméthylène se dissout rapidement. Dans cette solution claire, la plus grande partie de l'aldéhyde formique et du méthanol se trouve sous forme d'hémi acétal $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OH}$. La solution d'aldéhyde formique est ajoutée lentement en agitant énergiquement afin d'éviter la précipitation brusque du polymère. Cette addition étant effectuée en trois minutes, on laisse la réaction se poursuivre 15 minutes. On ajoute ensuite 32 g de méthanol chaud (à 60°) et on continue de chauffer encore pendant 15 minutes. Le chauffage est arrêté, et le produit de la réaction est alors versé dans une solution aqueuse d'acétone 50 : 50, pour précipiter le polymère N-méthoxy méthylé. Le produit est bien lavé plusieurs fois à l'eau distillée pour enlever l'acide formique, le formaldéhyde, l'ester (formiate de méthyle) et rincé une dernière fois avec de l'acétone puis séché à 40° sous vide. On parfait le séchage dans un dessiccateur à vide sur anhydride phosphorique. Nous avons effectué les remarques suivantes en ce qui concerne la réaction de méthoxyméthylation.

(I) - Au cours de la méthoxyméthylation, il y a aussi une réaction secondaire importante : formation de l'ester (formiate de méthyle). Cet ester et l'eau, qui apparaissent au cours de la réaction empêchent la réaction principale de se poursuivre. Ce sont deux non-solvants du polyundécanamide. Ils ont tendance à retarder la réaction.

(II) - Une faible concentration en l'aldéhyde formique (l'alcool méthylique étant en excès) a tendance à provoquer la précipitation du polymère initial. Inversement un excès de formaldéhyde a tendance à déterminer la gélification du produit.

(III) - L'utilisation des produits tels que l'acide oxalique et l'acide phosphorique (1% du poids du polymère), qui semblent agir comme catalyseurs, accélère très considérablement la réaction mais ne change pas le taux de substitution; au con-

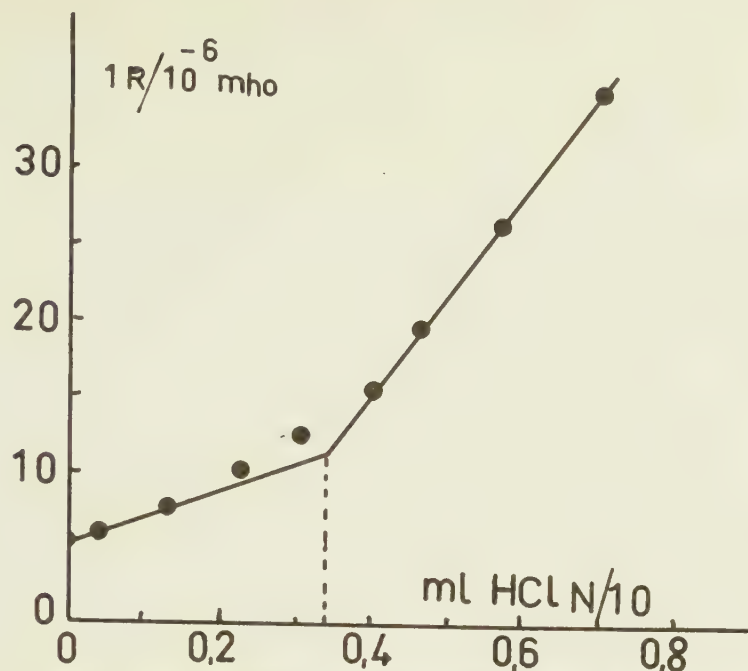


Fig. 9:- Dosage Conductimétrique d'un Polyundécanamide.

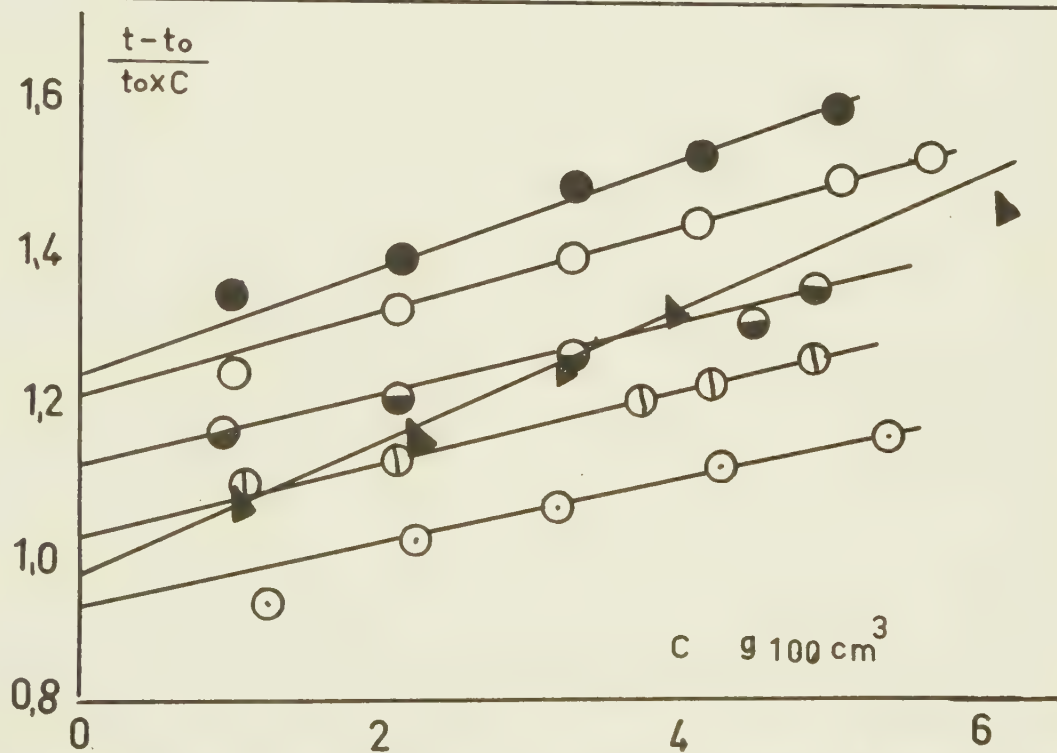


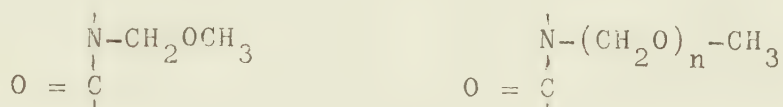
Fig. 10:-

●	Viscosité intrinsèque Polyundécanamide N-éthoxyméthylé.
○	" " " " N-méthoxyméthylé.
◐	" " " " N-propoxyméthylé.
⊖	" " " " N-isopropoxyméthylé.
⊙	" " " " N-benzoxyméthylé.
▲	" " Polyundécanamide.

traire, la durée de la réaction est remarquablement diminuée, ce qui présente un désavantage, car le contrôle de la réaction en vue d'éviter la formation du gel, devient très difficile.

(IV) -- Si la durée de la réaction est prolongée au delà de 30 minutes, la gélification se produit peu à peu et finalement le produit de la réaction se rassemble en une masse élastique, gonflée de solvant. Ce produit est très difficile à laver; il est insoluble et infusible, en raison de sa structure tridimensionnelle.

En conséquence des observations précédentes, on peut lui attribuer une structure de polyundécanamide N-méthoxyméthylé.



La détermination du taux de substitution nous a permis de confirmer cette structure.

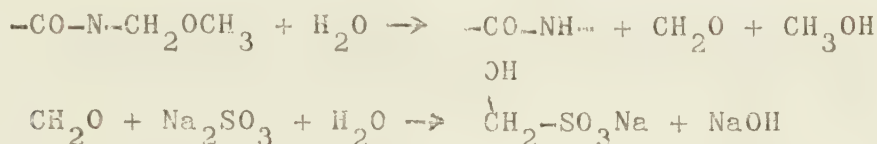
DETERMINATION DU TAUX DE SUBSTITUTION.

Pour déterminer le taux de substitution nous avons fait l'analyse du groupement méthoxyle OCH_3 ; des groupements alcoxylés (éthoxyle, propoxyle, isopropoxyle, etc.) et du formaldéhyde combiné.

(I) -- Formaldéhyde combiné : -- La recherche qualitative du formaldéhyde par le réactif de Schiff permet de constater la réaction de méthoxy méthylation sur le polyundécanamide. Une petite quantité du produit est introduite dans un flacon avec 1 ml d'acide chlorhydrique pur. Le réactif de Schiff incolore est placé dans un petit bécher et la bouteille est fermée. Le lendemain, on observe le développement de la teinte violette caractéristique de l'aldéhyde (Fig. 3, l'appareil).

(II) -- Dosage du formaldéhyde combiné : -- Le dosage a été effectué par la méthode de M. CLASPER et J. HASLAM (16).

Principe:- Le polymère N-méthoxy méthylé est hydrolysé en présence d'acide sulfurique dilué pour libérer le formaldéhyde combiné. Après avoir neutralisé l'acide sulfurique avec de la soude caustique, on ajoute une solution de sulfite de sodium et celui-ci en réagissant sur le formaldéhyde donne un milieu alcalin qui est titré par de l'acide sulfurique.



Exécution du dosage : - On pèse 1,5-2 g de produit dans un erlenmeyer rodé. On ajoute 80 ml d'eau distillée et 2 ml d'acide sulfurique pur. On chauffe à reflux au bain-marie à 60°, pendant trois heures. On refroidit, on ajoute quelques gouttes de thymolphtaléine, et puis on neutralise l'acide avec de la soude caustique diluée; on ajoute 50 ml de sulfite de sodium (1 N). La solution alcaline est ensuite titrée par l'acide sulfurique (0,5 N)^b. Parallèlement, on effectue un essai à blanc ^a.

$$\text{Formaldéhyde \%} = \frac{(b-a)\text{ml} \times 0,5 \text{ N H}_2\text{SO}_4 \times 1,501}{\text{Poids du polymère en gramme.}}$$

(II) - Dosage du groupement méthoxyle : - (17)

Il a été effectué par la méthode iodométrique de Zeisel.

Principe : Les groupements méthoxyle et éthoxyle sont transformés en iodure de méthyle ou d'éthyle par ébullition de la substance à analyser avec de l'acide iodhydrique. L'iodure d'alcoyle volatil est entraîné par un courant d'azote. Il passe dans un flacon laveur dans lequel il abandonne ses impuretés (iode, acide iodhydrique), puis dans une solution acétique de brome contenant de l'acétate de sodium. L'iodure de méthyle est décomposé



Le bromure d'iode étant ultérieurement oxydé en acide iodique. L'excès de brome est réduit à l'état d'acide bromhydrique par l'acide formique, et l'acide bromhydrique est

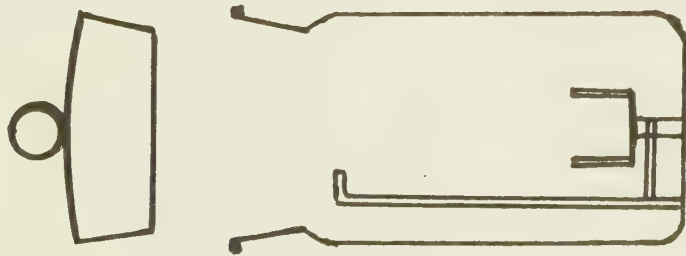


Fig. 3 -

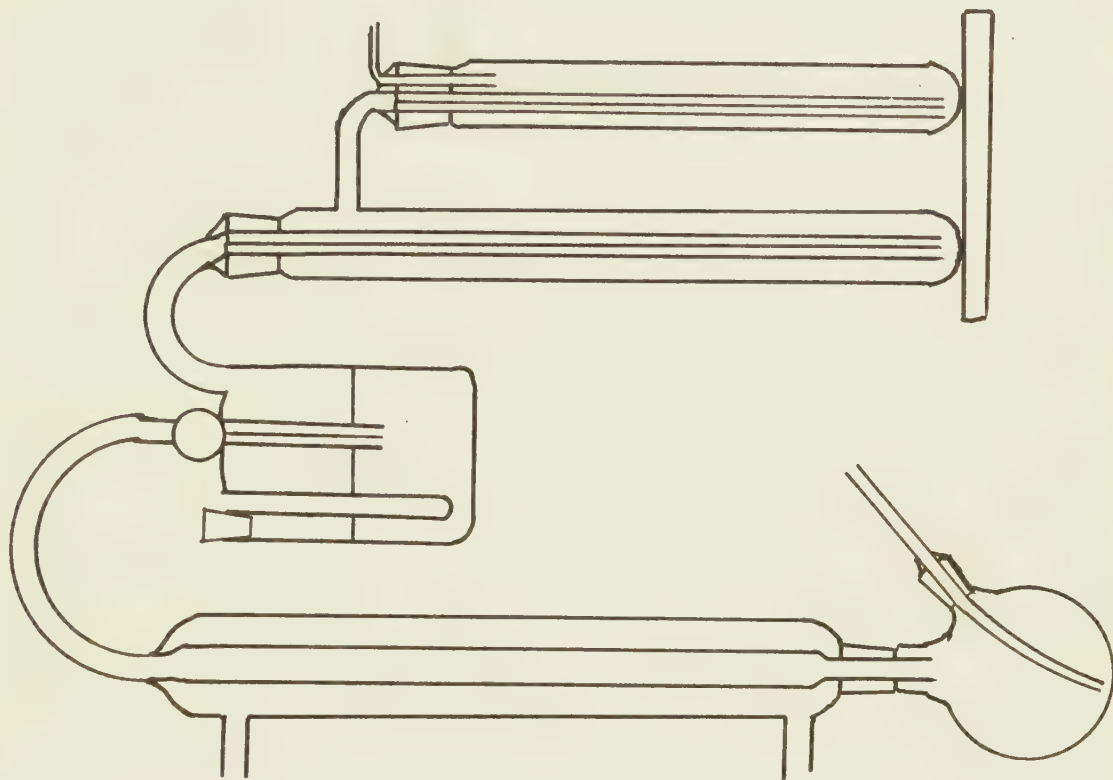


Fig. 4 - Appareil pour le dosage des groupements alcoylés par la méthode de Zeisel.

chassé en présence d'acétate de sodium. Une solution d'iodure de potassium et d'acide sulfurique dilué est ajoutée et l'iode libéré est titré par une solution de thiosulfate de sodium. Indicateur : empois d'amidon.

Exécution de dosage.

(I) - Nous avons utilisé l'appareil indiqué par fig. 4 modifié par B. M. SHAW (18).

(II) - Nous avons utilisé l'acide iodhydrique 57% (fourni par PROLABO) et purifié d'après la méthode indiquée par ZEISEL et MORGAN (19).

(III) - La substance à analyser est dissoute dans une solution de phénol et d'anhydride propionique (80 : 20)

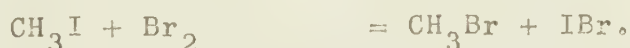
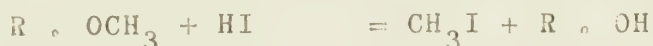
(IV) - Le flacon laveur contient une suspension de phosphore rouge dans de l'eau distillée.

(V) - Nous avons chauffé l'acide iodhydrique pendant 50 minutes pour le dosage du méthoxyde et de l'éthoxyde. Pour le dosage de l'isopropoxyde, et du propoxyde, le temps de chauffage est de 3 heures, d'après la méthode de B.M. SHAW (18).

(VI) - Nous avons aussi effectué le dosage à blanc, de temps à autre pour contrôler la qualité de l'acide iodhydrique. L'eau dans le flacon laveur a été changée après deux dosages.

Calcul du dosage volumétrique : -

Dans le cas du dosage du méthoxyde ou d'autres groupements alcoxyde, les réactions sont les suivantes :



1 ml de thiosulfate de sodium (0,1 N) est équivalent à 0,5172 mg de $-OCH_3$ ou 0,7510 mg de $-OC_2H_5$.

$$\text{méthoxyle \%} = \frac{\text{ml N(thiosulfate)} \times 0,5172}{\text{poids du polymère en gramme}}$$

de même;

$$\text{éthoxyle \%} = \frac{\text{ml N(thiosulfate)} \times 0,7510}{\text{poids du polymère en gramme}}$$

etc., on peut faire le calcul pour les groupements isopropoxyle, propoxyle de la même manière.

(III) - L'analyse élémentaire de C, H, N, O a été effectuée pour confirmer la réaction.

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les tableaux ci-dessous indiquent les résultats obtenus pour la réaction
de méthoxyméthylation en milieu homogène.

Tableau I

N°	Durée de la réaction	Méthoxyle %	Formaldéhyde %	Taux de substitution amide %	Point de fusion	Solubilité dans C_2H_5OH absolu
1	0 mn	6	0	0	186°	i
2	10 mn	1,34	1,32	8,1	173°	p
3	18 mn	4,15	4,14	26,0	158°	c
4	20 mn	5,2	5,21	33,1	130°	c
5	22 mn	5,93	6,18	38,2	116°	c
6	24 mn	6,78	6,76	44,2	110°	a
7	26 mn	7,30	7,20	48,1	107°	a
8	28 mn	7,98	8,00	53,1	105°	a
9	30 mn	8,30	8,25	55,5	103°	a
§ 10	35 mn	8,13	8,20	48,5	103°	
§ 11	45 mn	7,19	7,00	47,2	"	
§ 12	60 mn	4,8	4,30	30,4	infusible	insoluble

i = insoluble ; p = un peu soluble à chaud (78°) c = soluble à chaud (point d'ébullition de solvant, 78°;

a = soluble dans le solvant tiède 60°.

§ échantillons N° 10 et 11 sont les produits légèrement gélifiés donnant 1% et 3,1% les produits tridimensionnels, tandis que l'échantillon N° 12, est totalement gélifié, en un produit tridimensionnel, insoluble, infusible, gonflé et élastique.

Nous avons effectué aussi une série d'expériences de méthylation sur des polyundécanamides de diverses masses moléculaires afin d'examiner si la grandeur des macromolécules a directement ou indirectement une influence sur la limite de la substitution.

Tableau II

N°	Masse moléculaire	Méthoxyle %	Formaldéhyde %	Taux de substitution amide %
I	7750	8,3	8,35	55,5
II	13900	8,25	8,18	55,1
III	17850	8,15	8,1	54,4
IV	21400	8,30	8,25	55,5

Dans le tableau III nous présentons les résultats obtenus au cours d'une réaction de N-alcoxy-méthylation. La réaction a été effectuée de la même manière que la réaction précédente dans les conditions optimales.

Tableau III

	Alcoxyle %	Formaldéhyde %	Amide %	Point de fusion	Solubilité
N-méthoxy-méthyl polyundécanamide	8,30	8,25	55,5	103°	Soluble à chaud.
N-éthoxy méthyl polyundécanamide	7,14	4,8	31,9	129°	"
N-isopropoxy "	8,28	4,35	28,5	115°	"
N-propoxy "	8,14	4,23	28,0	120°	"
B-benzoxo "	-	2,65	26,70	109°	"

Nous avons déterminé le taux de substitution des groupements amide, après avoir calculé la masse moléculaire

exacte d'un produit N-substitué (N-méthoxy méthyle polyundécanamide) par dosage des groupements méthoxyle . Il est aussi possible d'établir une formule donnant la relation entre le taux de substitution à l'amide et le pourcentage de groupements méthoxyle. Pour le polyundécanamide N-méthoxyméthylé, la formule suivante permet de calculer le taux de substitution.

$$Z - 0,0142 \text{ PZ} = 5,9 \text{ P} \quad \text{où P = groupements méthoxyle en pourcentage.}$$

Z = le taux de substitution à l'amide en pourcentage.

On peut établir de même, une formule pour les autres groupements alcoylés. A titre de confirmation, nous avons effectué l'analyse élémentaire qui s'accorde bien avec le calcul du taux de substitution, en supposant qu'il n'y a que le groupement $-\text{CH}_2\text{OCH}_3$ comme chaîne latérale.

ANALYSE ELEMENTAIRE.

(I) - Polyundécanamide N-méthoxy méthylé.

	C	H	N	O
Calculé	70,21	11,00	6,76	12,02
Trouvé	70,70	11,20	6,74	11,97

(II) - Polyundécanamide N-éthoxy méthylé

	C	H	N	O
Calculé	71,45	11,07	6,87	10,51
Trouvé	71,25	11,22	6,75	10,78

(III) - Polyundécanamide N-benzoxyméthylé

	C	H	N	O
Calculé	73,55	10,45	6,53	9,46
Trouvé	73,22	10,16	6,49	10,03

(IV) - Polyundécanamide N-isopropoxy méthylé.

	C	H	N	O
Calculé	71,83	11,13	6,90	10,14
Trouvé	71,22	11,57	6,86	10,52

PROPRIETES DES POLYUNDECANAMIDES N-ALCOXYMETHYLES

TAUX DE SUBSTITUTION.

Les polyundécanamides N-alcoxy méthylés sont des produits blancs, granulés et élastiques. Nous avons observé qu'un grand excès de réactifs (formaldéhyde, alcool méthylique), est absolument nécessaire pour obtenir un taux de substitution (taux de substitution à l'amide) assez grand, étant donné que la durée de la réaction est assez courte. Ainsi on peut effectuer la réaction de méthoxyméthylation, en employant 8 molécules de formaldéhyde, et 10 molécules d'alcool méthylique pour un motif monomère de polyundécanamide $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CO}-$ dont la masse est 183. Malgré le grand excès de réactifs utilisés dans la réaction 0,5 à 0,6 molécules seulement de ceux-ci sont consommées. De l'eau se forme pendant la réaction ainsi que d'autres produits secondaires tels que du formiate de méthyle; de tels produits ont tendance à retarder la réaction. Nous avons observé que le taux de substitution sur l'azote est une fonction linéaire de la durée de la réaction (fig. 5, tableau 1) cependant, si l'on prolonge le chauffage au delà de 30 minutes (taux de substitution 55,5%) il se forme des produits réticulés insolubles et infusibles, en quantité croissante, bien qu'il n'y ait pas d'augmentation du taux de substitution du polyundécanamide N-méthoxyméthylé qui demeure en partie soluble. Dans le cas où l'on emploie d'autres groupements alcoxylés tels que l'éthoxyle, l'isopropoxyle, le propoxyle, etc. le taux de substitution décroît progressivement. Les résultats analytiques, le dosage du formaldéhyde et des groupements méthoxylés fixés permettent de conclure à la fixation sur l'azote des groupements méthoxyméthylés $-\text{CH}_2\text{OCH}_3$; cependant, la présence d'un petit nombre de groupements $-(\text{CH}_2\text{O})_n-\text{CH}_3$, dans lesquels n serait petit ne peut pas être exclue.

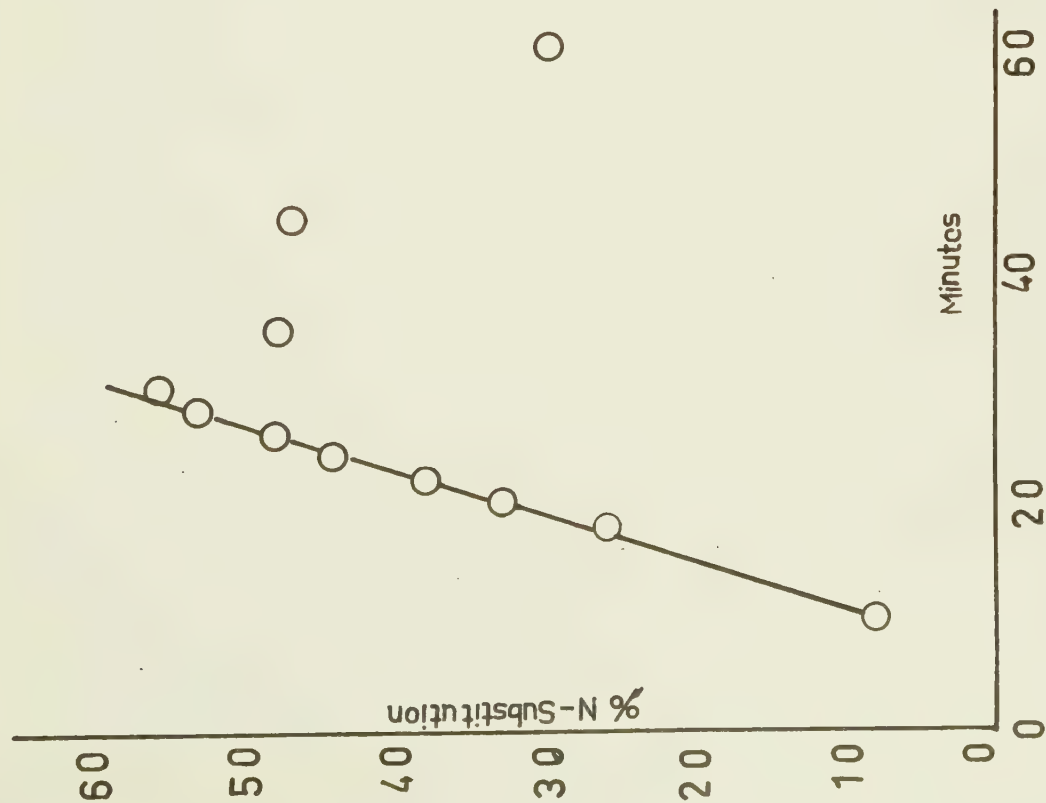


Fig. 5 - Taux de substitution des groupes méthoxy méthyle en fonction de la durée de la réaction.

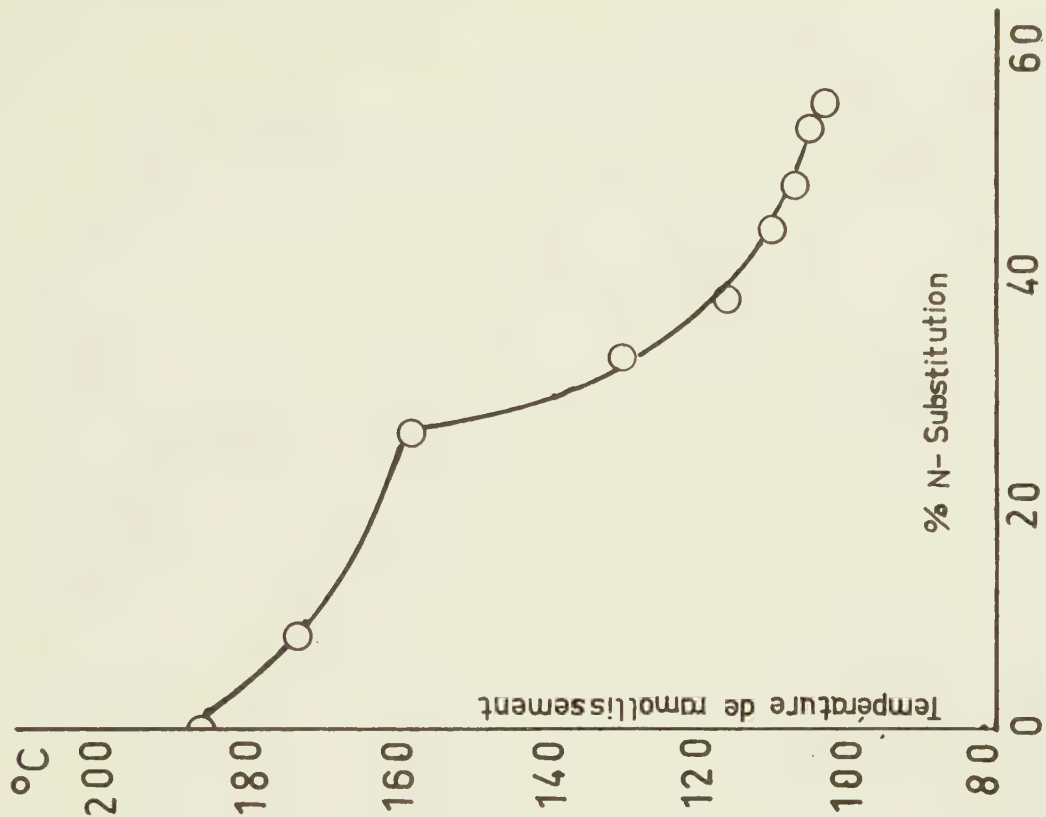
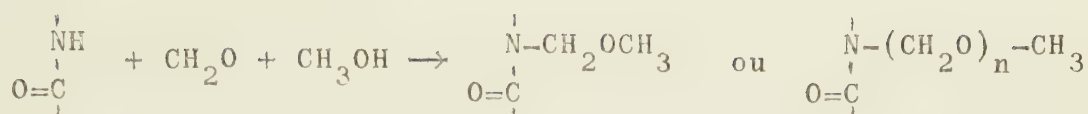


Fig. 6 - Courbe de la température de ramollissement en fonction du taux de substitution.



On observe nettement un excès de formaldéhyde sur les groupements alcoyle autres que le méthoxyle (Tableau III) ce qui porte à croire à l'existence de groupements $-(\text{CH}_2\text{O})_n-\text{R}$, où n serait petit. Dans le cas du polyundécanamide N-benzoxyméthylé nous avons effectué le calcul du taux de substitution, basé sur les groupements formaldéhyde, car il est difficile de doser les groupements benzoxyles par la méthode de Zeisel, le point d'ébullition de l'iodure de benzyle étant très haut.

Après la réaction de méthoxyméthylation nous avons dosé les groupements acides $-\text{COOH}$; pour déterminer s'il y a dégradation du polymère (méthode de dosage précédemment décrite) et nous n'avons observé pratiquement aucune dégradation. La grande différence entre les masses moléculaires trouvées par dosage des groupements $-\text{NH}_2$ d'une part et $-\text{COOH}$, d'autre part met en évidence une substitution sur le groupement terminal $-\text{NH}_2$, transformant ce dernier en un groupement $-\text{NH}-\text{CH}_2\text{OCH}_3$.

POINT DE FUSION.

Dans le cas du polyundécanamide N-méthoxyméthylé, la température de fusion baisse au fur et à mesure que le taux de substitution augmente. Cependant la température de fusion n'est pas très nette : le produit commence à se ramollir à une température difficile à déterminer avec précision par suite d'une réaction de pontage qui se produit sous l'action de la chaleur. La température de ramollissement diminue lorsque le taux de substitution s'accroît. La diminution devient rapide au-delà d'un taux de substitution de 25-26% (fig. 6); à ce taux de substitution la température de ramollissement observée 158° , correspond à celle que l'on peut prévoir d'après l'indice d'interaction hydrogène (20). Les polyundécanamides N-méthoxyméthylés dont le degré de substitution est supérieur à 26% commencent à fondre à des tempé-

ratures bien inférieures à la température de fusion théorique. Cet écart a déjà été observé avec d'autres polyundécanamides N-substitués. Il peut s'expliquer par la répartition topochimique des groupements substituants le long des chaînes polyamidiques et par l'encombrement stérique de ces groupements provoquant un écartement des chaînes macromoléculaires et une diminution de la cristallinité, un affaiblissement des liaisons hydrogène subsistantes et des interactions Van der Waals assurant la cohésion moléculaire. Les polyundécanamides N-alcoxyméthylés, éthoxyméthylés, isopropoxyméthylés etc. fondent à des températures bien inférieures à celle du polymère N-méthoxyméthylé, les gros groupements latéraux provoquant un écartement et en conséquence un affaiblissement de la cohésion moléculaire.

STABILITE ET SOLUBILITE.

Le polyundécanamide présente une forte insolubilité dans les solvants organiques habituels, mais il se dissout dans l'acide formique, le phénol, le m-crésol etc.. La N-méthoxyméthylation diminuant la cohésion intermoléculaire des chaînes polyamidiques, le polymère substitué devient soluble dans l'alcool éthylique. La solubilité croît au fur et à mesure que le taux de substitution augmente. Le tableau IV indique la solubilité des polyundécanamides N-alcoxyméthylés dans divers solvants. Ils sont assez stables à température ambiante sauf le polyundécanamide N-benzoxyméthylé qui se conserve mal et qui se transforme en un produit réticulé à forte odeur d'alcool benzylique. Le polymère N-alcoxyméthylé s'hydrolyse en présence d'acide sulfurique ou d'acide chlorhydrique dilué lorsqu'on chauffe jusqu'à 60°. L'acide formique dissout facilement le polymère N-méthoxyméthylé, mais par reprécipitation avec de l'eau distillée, on observe un abaissement du taux de substitution. Les polyundécanamides N-alcoxyméthylés sont sensibles à la chaleur. Quand on chauffe les polymères ainsi modifiés dans un moule sous pression et que l'on dépasse de 10° la température de ramollissement il se forme des produits réticulés, poreux, infusibles, insolubles et cassants.

TABLEAU IV

	Eau	EtOH	Me ₂ CO	CHCl ₃	HOCH ₂ -C ₆ H ₅	MeOH + CaCl ₂	HCOOH Phénol m-crésol.
X - OCH ₃	i	C ₆₀	i	C	F	F	F
X - OC ₂ H ₅	i	"	i	C	F	F	F
X - OC ₃ H ₇	i	"	i	C	F	F	F
" (iso)	i	"	i	C	F	F	F
X - OC ₂ H ₅	i	"	i	C	F	F	F

i = insoluble; C₆₀ = soluble à chaud (60°) ,

F = soluble à froid (25° à 30°)

C = soluble à chaud (température d'ébullition du solvant).

CONSTITUTION.

On peut déduire la structure du polyundécanamide N-méthoxyméthylé d'après son mode de préparation. Nous avons observé que le polyundécanamide N-méthoxyméthylé s'hydrolyse en présence d'acide sulfurique dilué pour donner du formaldéhyde. La quantité de formaldéhyde recueillie concorde presque exactement avec celle trouvée par utilisation du dosage classique (Zeisel) des groupements méthoxylés. D'après ces observations on peut attribuer la constitution $\text{N}-\text{CH}_2\text{OCH}_3$ aux groupements N-substitués de ce polymère. Quelquefois le formaldéhyde se trouve en excès ce qui permet d'envisager l'existence vraisemblable de groupements $\text{N}-(\text{CH}_2\text{O})_n-\text{CH}_3$, où n serait petit.

La constitution ainsi proposée pour le polyundécanamide N-méthoxyméthylé se trouve confirmée par le fait que le N-méthyle polyundécanamide $\text{H}-(\text{CH}_2-\text{N}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CO})_n-\text{OH}$ n'est pratiquement pas attaqué par le formaldéhyde et l'alcool. Nous avons préparé l'acide N-méthyl amino-11 undécanoïque par la méthode indiquée par M. LAVALOU (4) et nous l'avons polycondensé 22 heures à 210°. Le polymère ainsi préparé a été ensuite soumis à la réaction de méthoxyméthylation précédemment décrite. Finalement, en comparant les spectres d'absorption infra-rouge du polyundécanamide et de son dérivé N-méthoxyméthylé, nous avons observé que l'intensité de la bande 3.300 cm^{-1} M, caractéristique de la vibration de valence du NH lié par liaison hydrogène relative à la forme trans de la fonction $-\text{CO}-\text{NH}-$ se trouve diminuée. Ceci est en faveur d'une substitution sur l'azote de la fonction $-\text{CONH}-$ du polyundécanamide.

FILAGE EN SOLUTION.

Nous avons observé que le polyundécanamide N-méthoxyméthylé, est sensible à l'action de la chaleur. En effet, si on le chauffe, une réaction de pontage se produit. Le produit devient alors infusible et insoluble, ce qui ne permet pas de le filer à l'état fondu. Nous avons essayé de filer le polyundé-

-canamide N-méthoxyméthylé dans une solution concentrée d'alcool éthylique. Cette solution a été extrudée à l'aide de la seringue et reçue dans une solution aqueuse d'acétone (50 : 50) servant de bain coagulant. Nous n'avons pas réussi à obtenir de fil car le polymère se disperse dans le milieu en donnant une poudre fibreuse. Mais une solution du polymère dans l'alcool méthylique saturée avec du chlorure de calcium, a permis d'obtenir un fil assez fragile, de diamètre irrégulier. Malgré sa fragilité, le fil a pu être étiré. L'allongement récupérable indique bien que le fil est élastique. Nous avons effectué un essai de traction et un diagramme de grands cycles sur une micromachine de CHEVENARD.

Force de rupture	= 0,8 kg par mm ²
Allongement total	= 106%
Déformation permanente	= 40%
Travail élastique	= 76%

DEUXIEME PARTIE

=====

REACTION DE METHOXYMETHYLATION DU POLYUNDECANAMIDE EN MILIEU HETEROGENE.

(I) - N-METHOXYMETHYLATION SUR FIL.

- (a) - Filage du polyundécanamide
- (b) - Traitement avec un catalyseur
- (c) - Appareillage et réaction.

(II) - RESULTATS EXPERIMENTAUX.

- (I) - N-méthoxyméthyle polyundécanamide
- (II) - N-éthoxyméthyle polyundécanamide
- (III) - N-isopropoxyméthyle polyundécanamide
- (IV) - N-propoxyméthyle polyundécanamide

(III) - PROPRIETES MECANIQUES.

- (I) - Essais de traction
- (II) - Grands cycles.

(IV) - DISCUSSION.

- (I) - Taux de substitution
- (II) - Elasticité caoutchoutique.

REACTION DE N-METHOXYMETHYLATION EN MILIEU HETEROGENE DU POLYUNDE-
-CANAMIDE SOUS FORME DE FILS.

Nous avons utilisé pour toutes nos expériences un polyundécanamide de masse moléculaire moyenne en nombre 16.800; et de viscosité intrinsèque $[\eta] = 0,97$. Le monomère (acide amino-11 undécanoïque) a été polycondensé 2 heures et demie à 210°. Après refroidissement, le bloc de polymère a été placé directement dans la filière et chauffé dans un four maintenu à la température nécessaire pour le filage.

(a) - FILAGE.

Les fils de polyundécanamide ont été obtenus par extrusion à l'état fondu sous pression d'azote, dans une filière précédemment décrite (21), le diamètre de l'orifice étant de 0,8 mm. Les conditions de filage étaient les suivantes : température 210°; pression d'azote 1 kg.; vitesse d'extrusion 5-6 mètres par minute. Nous avons ainsi préparé plusieurs dizaines de mètres d'un fil de diamètre assez uniforme. Ce fil a été bobiné soigneusement de façon à éviter son étirement. Il est possible de filer à la fois 3 à 4 g de produit. Le fil a été lavé avec de l'alcool éthylique, de l'eau distillée, puis avec de l'acétone pour enlever les impuretés adhérant à la surface, puis il a été convenablement séché. Pour les expériences de méthoxyméthylation nous avons utilisé des fils de polyundécanamide :

- (I) - non-étiré, traité avec un catalyseur ou sans traitement.
- (II) - étiré à la main autant que possible, traité avec un catalyseur ou sans traitement.

(b) - TRAITEMENT AVEC CATALYSEUR.

Le fil a été trempé dans une solution aqueuse d'acide oxalique (200 g par litre) puis chauffé dans une étuve

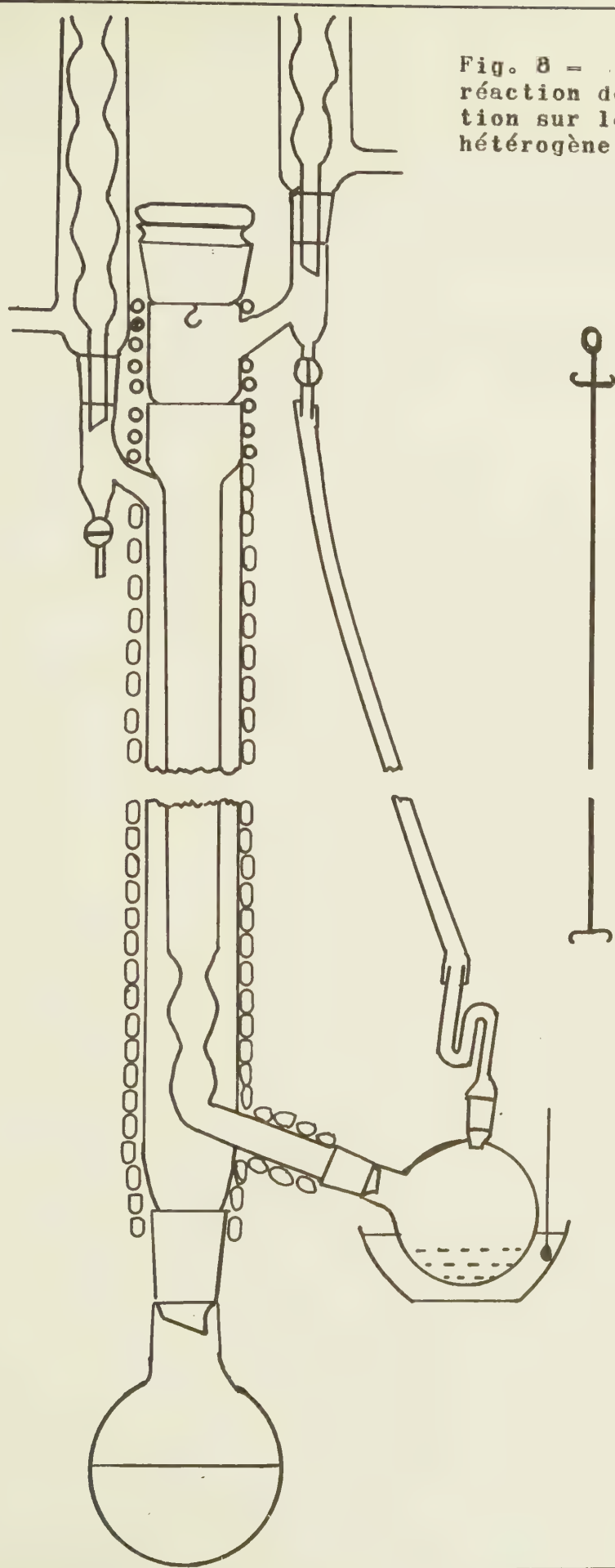
réglée à la température de 50-55°. Une petite quantité de bromure de cétyl-pyridinium (50 mg par litre de solution) permet d'obtenir un mouillage uniforme du fil. Celui-ci a été ensuite chauffé pendant 48 heures, puis séché. Le catalyseur se trouve adsorbé à la surface du fil.

(c) - APPAREILLAGE.

Le mélange des vapeurs de formaldéhyde et de l'alcool méthylique est préalablement porté à la température convenable par passage dans une colonne chauffée par les vapeurs d'un liquide organique (fig. 8). Le fil de polyundécanamide traité par le catalyseur, est fixé sur un support suspendu dans la colonne au sein des vapeurs de formaldéhyde et d'alcool méthylique et laissé à leur contact pendant une durée prédéterminée. Le support est ensuite enlevé; le fil ainsi traité, est lavé à l'eau distillée et finalement séché dans un dessiccateur sous vide.

- (I) - Nous avons utilisé des vapeurs de toluène Eb : 110°; d'octane normal Eb : 125° ou de xylène Eb : 135°; pour chauffer la colonne.
- (II) - La réaction de méthoxyméthylation a été faite à température fixe (110°) avec diverses concentrations de réactifs, ou à concentration fixe pour diverses températures. Cela nous a permis de déterminer les conditions optimales qui permettent d'obtenir des taux de substitutions assez élevés.
- (III) - Nous avons observé que pendant la durée de l'opération deux réactions, l'une de méthoxyméthylation l'autre de pontage, ont lieu simultanément. Le fil après la réaction devient infusible et insoluble.
- (IV) - Les échantillons de fils à taux de substitution assez élevés deviennent des gommages collantes tridimensionnelles, infusibles, et insolubles. Dans quelques échantillons à taux de substitution intermédiaires,

Fig. 8 - Appareil pour la
réaction de N-méthoxy méthyla-
tion sur le fil e en milieu
hétérogène (Vapeurs).



nous avons observé que les fils se collent légèrement, mais se détachent facilement après lavage à l'eau et à l'alcool.

Les résultats expérimentaux sont groupés dans les tableaux des pages suivantes.

TABLEAU V

	Formaldéhyde-méthanol proportion 30% : 70%				Formaldéhyde-méthanol proportion 50% : 50%				Formaldéhyde-méthanol proportion 70% : 30%			
Durée de la réaction	-OCH ₃ %	CH ₂ O %	S %		-OCH ₃ %	CH ₂ O %	S %		-OCH ₃ %	CH ₂ O %	S %	
10 minutes	0,38	0,36	2,25		2,4	2,3	14,6		6,0	5,95	38,7	
20 minutes	1,50	1,23	9,0		4,8	4,85	30,4		7,67	7,85	50,8	
30 minutes	1,82	1,80	11,4		5,2	5,3	33,1		8,0	8,15	53,3	
60 minutes	2,90	2,78	17,8		5,5	5,7	35,2		8,75	8,80	59,0	

S% = substitution sur l'azote en pourcentage

Vapeurs pour la jaquette thermostatique : toluène Eb : 110°.

Fil type A : fil de polyundécanamide non-étiré, traité par le catalyseur puis soumis à la réaction de méthoxy méthylation.

TABLEAU VI

Proportion de formaldéhyde et de méthanol 70% : 30% utilisée pour la réaction de N - méthoxy-méthylation . Fil type A.

Durée de la réaction	Température de réaction 110°				Température de réaction 125°				Température de réaction 135°			
	-OCH ₃	-OCH ₂	S	%	-OCH ₃	CH ₂ O	S	%	-OCH ₃	CH ₂ O	S	%
	%	%	%		%	%	%		%	%	%	
10 minutes	6,0	5,95	38,7		3,25	3,20	20,1		3,02	3,00	18,62	
20 minutes	7,67	7,85	50,8		4,85	4,80	30,7		4,39	4,45	27,61	
30 minutes	8,00	8,15	53,3		5,86	6,20	37,7		4,125	4,25	25,86	
60 minutes	8,75	8,80	59,0		6,12	6,35	39,54		3,84	3,78	23,97	

S % = Pourcentage de substitution sur l'azote.

Vapeurs pour la jaquette thermostatique : toluène Eb : 110°;
n-octane Eb : 125°; xylène Eb : 135°.

Fil type A : fil de polyundécamide non-étiré, traité par le catalyseur puis soumis à la réaction de méthoxy méthylation.

TABLEAU VII

Température de la réaction de N-méthoxy méthylation = 110°

Proportion de formaldéhyde et de méthanol 70% : 30%.

Fil type C = Fil non-étiré, sans traitement par le catalyseur, soumis à la réaction de méthoxy méthylation.

Fil type B = Fil étiré, traité par le catalyseur, puis soumis à la réaction.

Durée de la réaction.	Fil type B			Fil type C		
	-OCH_3 %	CH_2O %	S %	-OCH_3 %	CH_2O %	S %
10 minutes	3,4	3,2	21,1	0,56	0,48	3,33
20 minutes	5,4	5,4	34,5	1,44	1,38	8,68
30 minutes	6,2	6,3	40,1	1,70	1,58	10,3
60 minutes	6,97	7,15	45,7	2,50	2,60	15,30

S% = Taux de substitution à l'azote.

Le tableau suivant indique les résultats obtenus dans une réaction de N-alcoxy méthylation sur le fil de polyundécanamide. La réaction a été effectuée de la même façon que la réaction de méthoxy méthylation.

TABLEAU VIII

Température de la réaction 110°;
Formaldéhyde-alcool proportion 70% : 30%;
Fil-type A

Durée de la réaction.	N-éthoxy méthyl polyundécanamide	N-propoxy méthyl polyundécanamide	N-isopropoxy méthyl polyundécanamide
10 minutes	32,9	-	-
20 minutes	40,9	20,17	22,4
30 minutes	43,2	32,6	31,8
x 60 minutes	48,8	46,3	47,0

x : échantillons devenus élastiques et collants.

PROPRIETES MECANQUES.

Les propriétés mécaniques des hauts polymères sont liées à leur structure macromoléculaire. Nous avons étudié leur résistance à la rupture, leur module d'Young par la méthode des petits cycles fixés, et leur élasticité par la méthode des grands cycles.

Le fil de polyundécanamide N-méthoxy méthylé a un aspect brillant. Il est un peu gonflé et ressemble plus ou moins à un fil de caoutchouc. Le fil a été étiré à froid à peu près à cinq fois la longueur initiale avant de faire les essais de traction. Les échantillons ont été préparés suivant la méthode indiquée par KHALADJI (21).

TYPES D'ESSAIS.

Les essais mécaniques ont été effectués sur une micromachine de CHEVENARD à enregistrement photographique (A.D.A.M.E.L.). P. CHEVENARD et G. CHAMPETIER, et ses collaborateurs (21) l'ont utilisée pour étudier les propriétés mécaniques de fibres textiles, en particulier de polyamides. Cet appareil présente certains inconvénients : essais à force et allongements simultanément variables et une vitesse d'étirage mal définie. La méthode a été discutée par ailleurs (23). Le principe de l'appareil et son emploi ont déjà été décrits en détail (21, 22, 23). Deux types d'essais ont été réalisés

- (a) Tracé de la courbe force-allongement jusqu'à la rupture (Fig. 15, 18 (iii), 19, 21, 22).
- (b) Diagramme des grands cycles permettant de mettre en évidence le caractère élastique (Fig. 16, 18 (i) 20).

A/ - DIAGRAMMES DE TRACTION.

Les caractéristiques des fils étirés de polyundécamide N-méthoxy méthylé, sont données dans le tableau IX. Les allongements sont exprimés en pour cent de la longueur initiale et les forces sont rapportées au diamètre initial du fil. Celui-ci est mesuré à l'aide d'un oculaire micrométrique : la précision de cette mesure est assez illusoire par suite de l'hétérogénéité des fils; il est donc raisonnable de considérer que les mesures sont effectuées à 10 pour cent près. Les résultats du tableau sont des moyennes portant sur une dizaine de mesures.

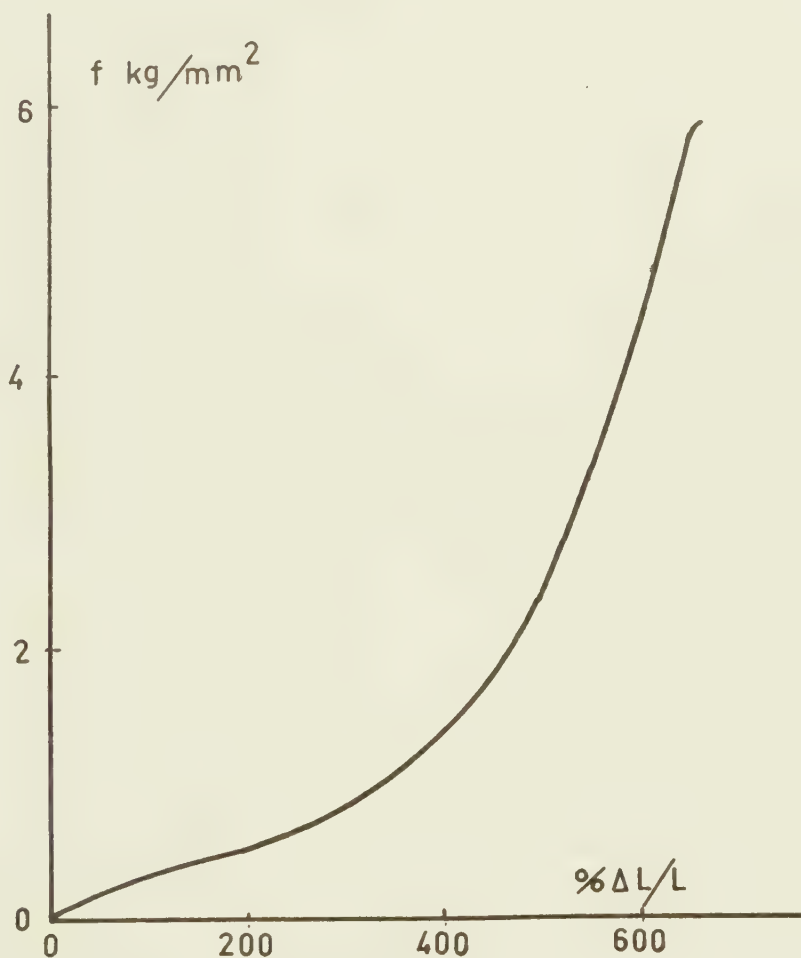


Fig. 15 - Diagramme de traction; polyundécanamide N-méthoxy méthylé.
Substitution 53,3% ; Diamètre de fil 0,1 mm.

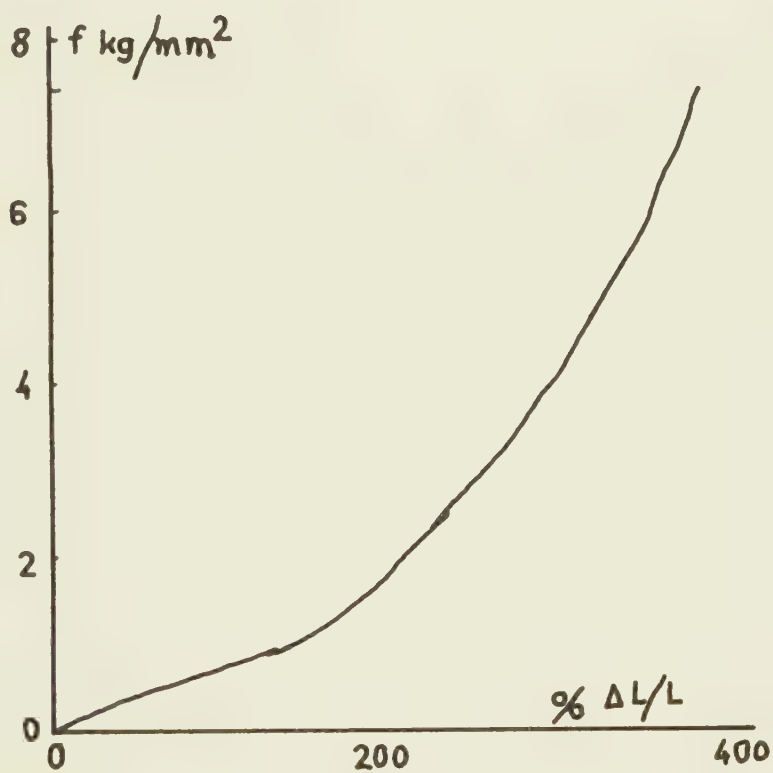


Fig.18:- POLYUNDECANAMIDE N-éthoxyméthylé

Diagramme de Traction

Diamètre du fil 0,08 mm.

TABLEAU IX

	Substitution à l'azote de l'amide %	Force ² kg par mm	Allongement $\Delta L/L\%$
N-méthoxy méthyle polyundécanamide (fil type A)			
N° I	9	35,5	104
N° II	30,4	20,5	306
N° III	38,7	13,6	380
N° IV	53,3	6,0	640
N° V	27,6	8,2	380
(fil type B)			
N° I	42	5,5	170
(fil type C)			
N° I	10,3	35	80
Polyundécanamide			
Polyundécanamide N-éthoxy méthylé	0	50-70	10-12
Polyundécanamide N-propoxy méthyle	43,2	7,6	420
Polyundécanamide N-isopropoxy-méthylé	31,8	7,8	440
	32,6	6,8	450

Type A = Fil de polyundécanamide non-étiré, traité par le catalyseur et soumis à la réaction de méthoxy méthylation.

Type B = Fil étiré " " " "

Type C = Fil non-étiré, sans traitement par le catalyseur, soumis à la réaction de méthoxy méthylation.

Pour le fil de polyundécanamide N-méthoxy-méthylé (taux de substitution 53,3%), les allongements sont très grands au début de la courbe de traction, pour les efforts relativement faibles. La proportionnalité des allongements aux efforts est approximative. Le module d'élasticité est d'abord faible, puis il augmente progressivement jusqu'au point de rupture.

La courbe s'incurve plus ou moins vers l'axe des efforts juste avant la rupture.

Les résultats obtenus au cours des essais de traction montrent que la charge de rupture décroît progressivement, par contre l'allongement augmente. Nous avons rapporté la charge de rupture au diamètre initial. Mais si on tient compte de ce que les allongements sont élevés pour des efforts assez faibles et que la section du fil se réduit au moment de la rupture, la force exercée sur ce dernier peut être beaucoup plus grande.

B/ - DIAGRAMME DE GRANDS CYCLES.

Ils permettent de mesurer l'allongement $(\Delta l/l)_r$ que conserve sans tension un fil qui a été allongé de $1/l$. Cet allongement résiduel décroît avec l'augmentation de taux de substitution; autrement dit, le fil de N-méthoxy-méthyle polyundécanamide devient de plus en plus élastique. Il est à noter que la substitution d'autres groupements alcoyle comme des éthoxyles, isopropoxyles, propoxyles etc.... n'est pas beaucoup plus avantageuse en ce qui concerne l'élasticité. Dans la figure 16 nous indiquons un exemple typique de grands cycles, obtenu avec un fil de polyundécanamide N-méthoxy méthylé. (Taux de substitution 53,3%).

A partir des diagrammes de la figure 16, il est possible d'obtenir directement le diagramme donnant l'allongement et la déformation résiduelle en fonction des forces imposées figures 17, 18 (ii) à partir desquels le rapport du travail élastique (représenté par le triangle OAD) au travail d'allongement (représenté par le triangle OAF) donne un coefficient de travail élastique C_t . Le tableau suivant indique les résultats obtenus.

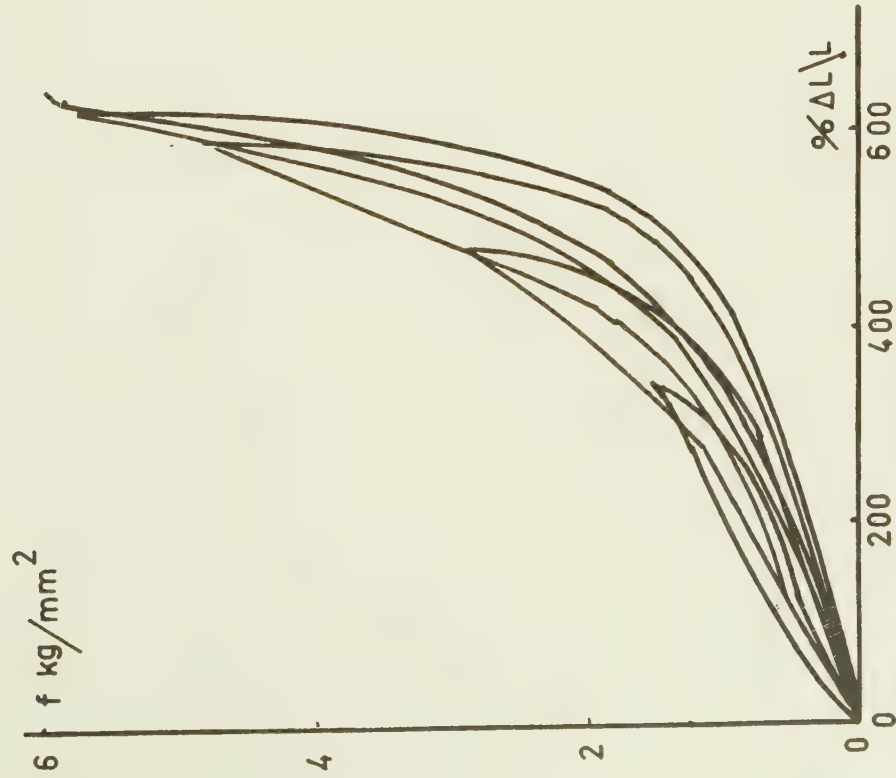


Fig. 16 - Diagramme des grands cycles.
Diamètre de fil 0,1 mm.
Polyundécaneamide N-méthoxy méthylé;
Substitution 53,3%

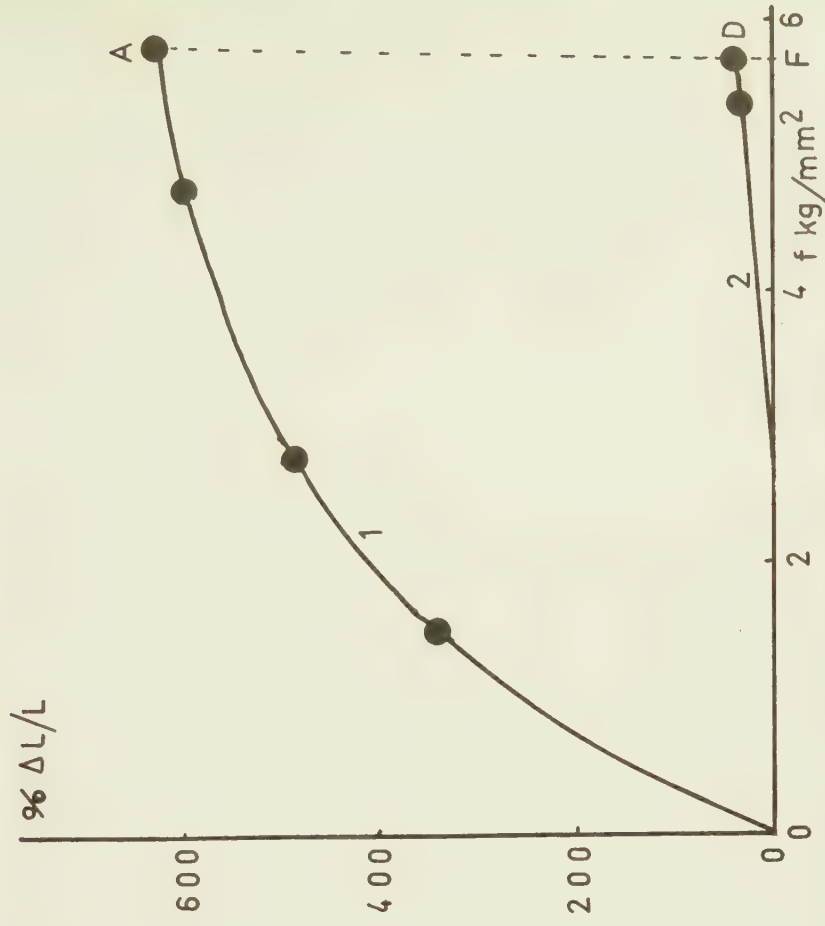


Fig. 17 - Allongement et déformation en fonction
de la force imposée.
Travail élastique d'un N-méthoxy méthyle
polyundécaneamide.
Courbe 1 - allongement.
Courbe 2 - déformation.

TABLEAU X

	Substitution à l'azote %	Allongement récupérable en %	Travail élastique C_t .
Polyundécanamide N-méthoxy méthylé (Fil type A)			
N°I	9	28	54%
N°II	30,4	62	67%
N°III	38,7	66	74%
N°IV	53,3	96,3	97,5%
N°V	27,6	90	89%
(Fil type B)	42	89%	91%
Polyundécanamide N-éthoxy méthylé	43,2	87	92%
Polyundécanamide N-propoxy méthylé	31,8	88	86%
Polyundécanamide N-isopropoxy méthylé	32,6	"	"

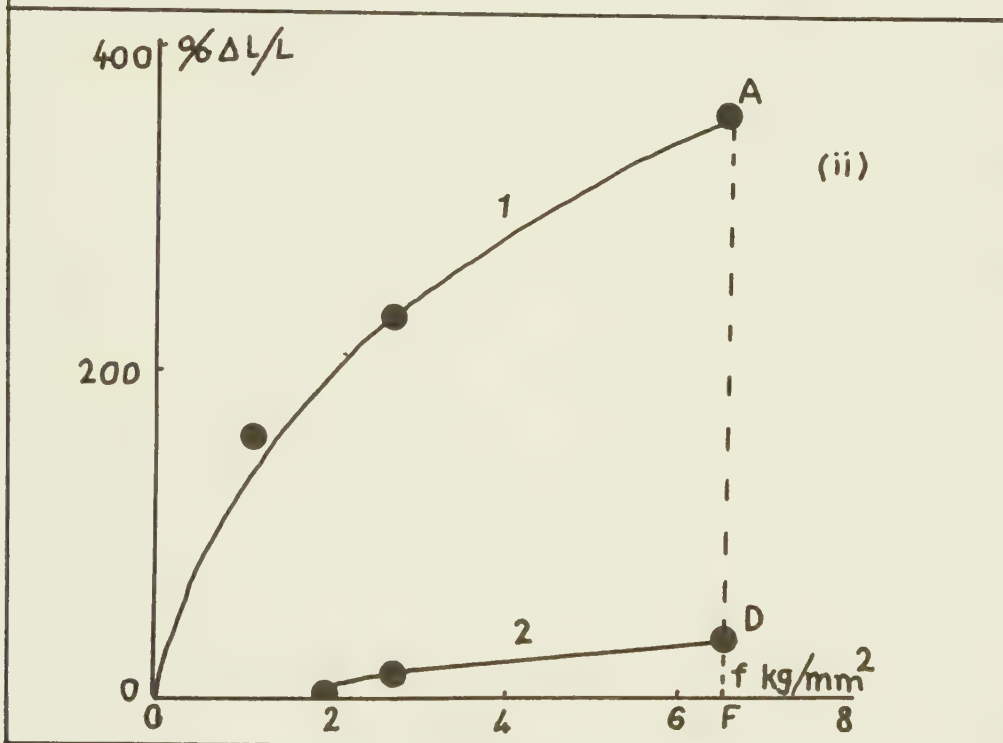
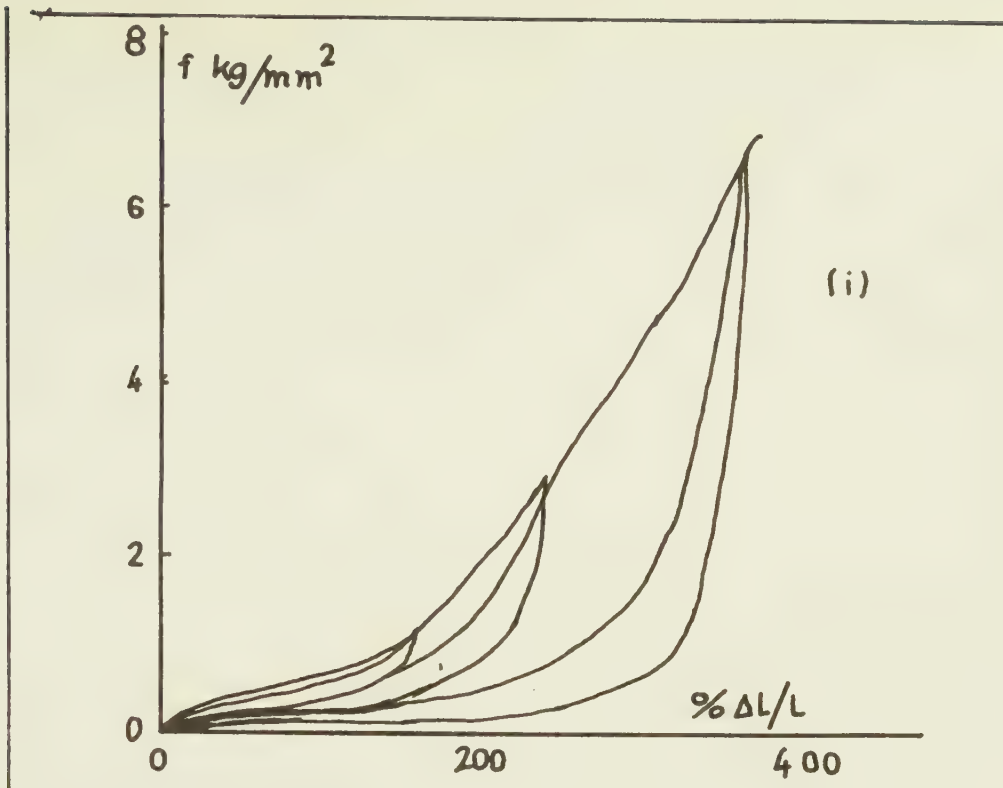


Fig.18b :- POLYUNDECANAMIDE N-éthoxyméthylé

(i) Diagramme de Grands Cycles

(ii) Allongement et Déformation en fonction de la force imposée. Travail élastique

courbe 1 - allongement

courbe 2 - déformation

Diamètre du fil 0,08 mm.

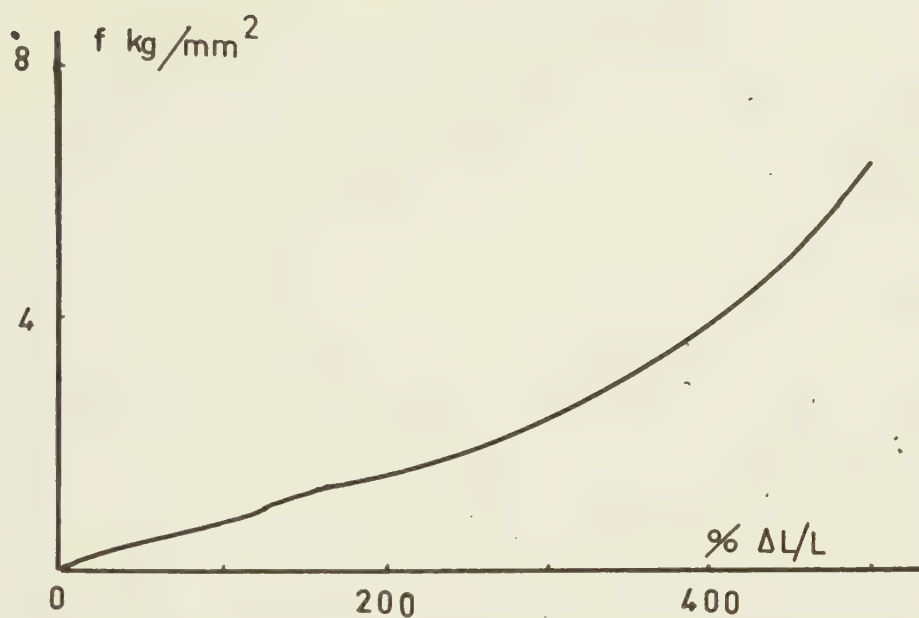


Fig. 19 - Diagramme de traction : polyundécanamide
N-isopropoxy méthylé.
Diamètre du fil 0,1 mm.

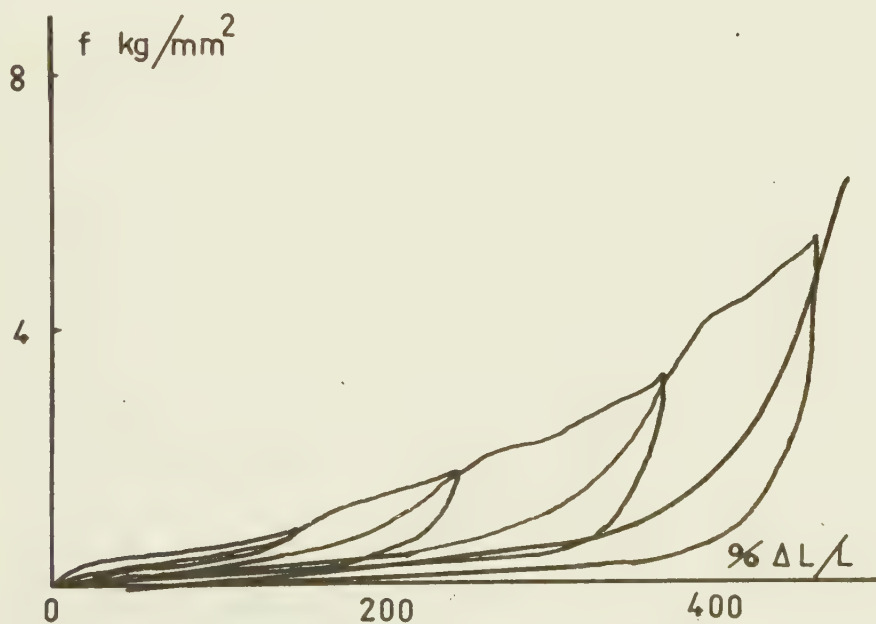


Fig. 20 - Diagramme des grands cycles
Polyundécanamide N-isopropoxy méthylé.

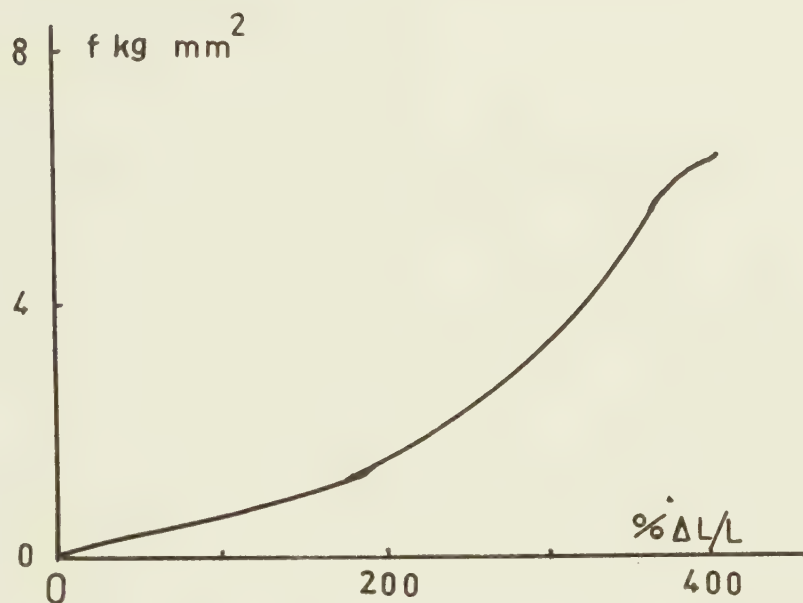


Fig. 21 - Diagramme de traction : polyundécanamide
N-propoxy méthylé.
Diamètre du fil 0,1 mm.

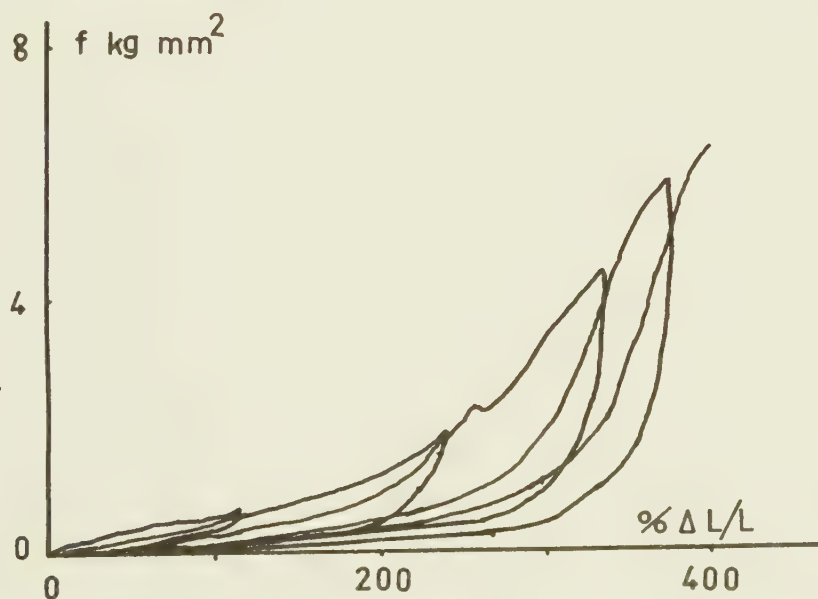


Fig. 22 - Diagramme des grands cycles. Diamètre du
fil 0,1 mm.
Polyundécanamide N-propoxy méthylé.

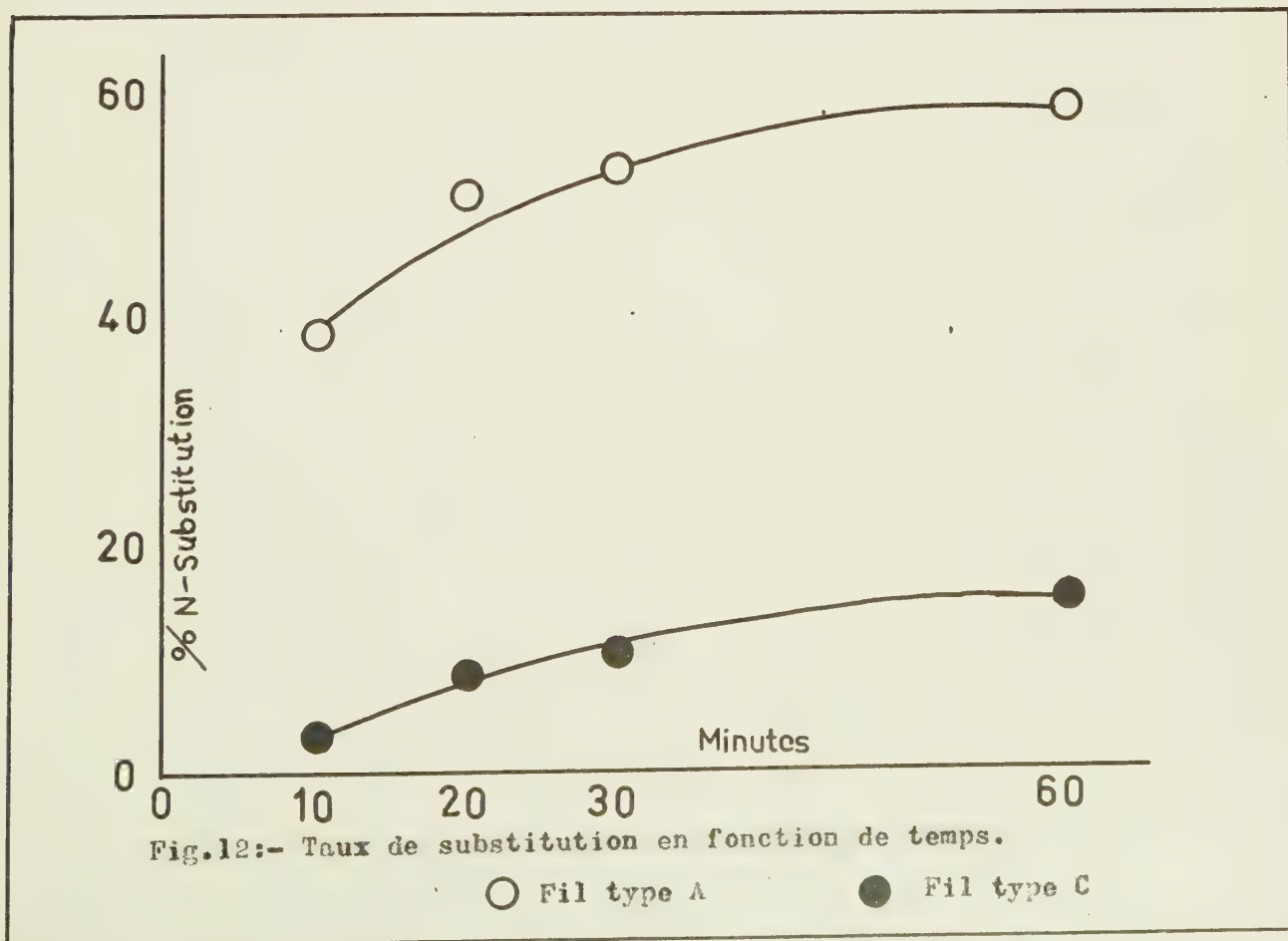
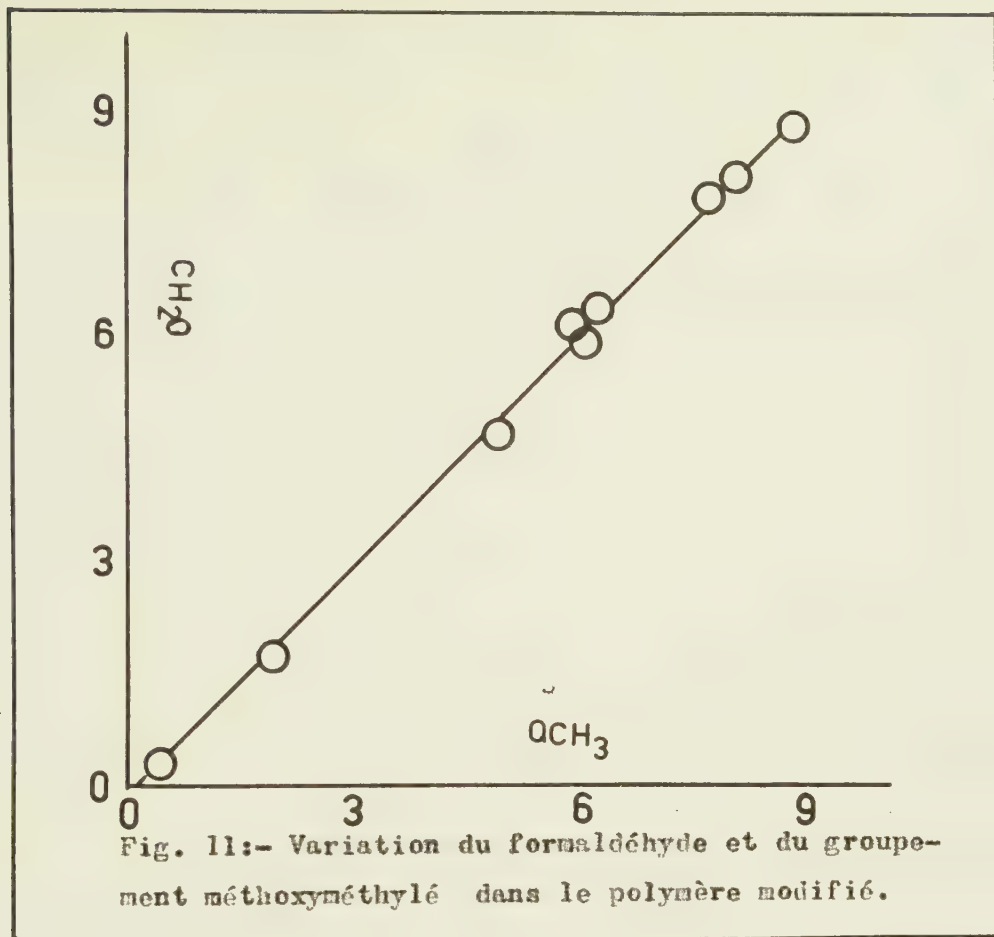
TAUX DE SUBSTITUTION.

Nous avons observé que pendant la durée de la réaction des vapeurs de formaldéhyde et de méthanol sur le fil de polyundécanamide, la réaction de N-méthoxy-méthylation et le pontage ont lieu ensemble; en conséquence, le fil après le traitement devient insoluble et infusible. Le fil N-méthoxy méthylé a l'aspect d'un fil de caoutchouc, un peu gonflé, il est mou au toucher.

Le taux de substitution à l'azote dépend de la température, de la durée de réaction, des concentrations des réactifs, et du catalyseur. Le taux de substitution croît avec la durée de la réaction, et l'augmentation de la concentration en aldéhyde formique; il diminue lorsque la réaction est effectuée à haute température. La majeure partie de la réaction est terminée après 30 minutes; ensuite, le pontage prédomine. Les réactifs sont moins absorbés à haute température, mais la fibre jaunit. Le traitement par le catalyseur est aussi très important; en son absence le taux de substitution est bien inférieur (tableau VII) fig. 12, 13, 14. Le rôle du catalyseur dans la réaction est difficile à déterminer. Etant donné que le polyundécanamide est très résistant aux agents chimiques, peut-être le catalyseur (acide oxalique) a-t'il pour effet de ramollir la surface de la fibre et de faciliter la réaction, (l'acide oxalique dissout facilement le polyundécanamide vers 105°, le point de fusion de l'acide oxalique étant 101°).

Nous avons observé que le taux de substitution décroît progressivement en remplaçant les groupements méthoxyle par des groupements éthoxyle, propoxyle, isopropoxyle. Nous n'avons pas pu réaliser la N-benzoxyle méthylation sur le fil de polyundécanamide du fait du haut point d'ébullition de l'alcool benzylique. Celui-ci est d'ailleurs un bon solvant pour polyundécanamide à température élevée.

Les figures 23, 24 font apparaître l'effet



de la substitution sur l'allongement total et l'allongement résiduel. L'allongement total croît au fur et à mesure que le taux de substitution s'élève; au contraire l'allongement résiduel, et la force de rupture décroissent progressivement. Le filament de polyundécanamide peut-être étiré à froid. Après l'étirage, le filament s'oriente et demeure dans l'état étendu par suite des fortes interactions moléculaires (liaisons hydrogène) entre chaînes. La rigidité et la force de rupture assez fortes du polyundécanamide sont dues à sa grande cohésion moléculaire, mais en fixant des groupements latéraux sur l'azote de la fonction amide, on affaiblit progressivement les liaisons hydrogène. En conséquence, la force interne qui maintient le fil dans l'état étendu diminue et le fil se rétracte lorsque la tension est relâchée. Nous avons aussi observé que l'allongement total décroît lorsque s'élève la température de la réaction de méthoxy-méthylation. Ce phénomène est dû à l'augmentation du pontage qui provoque une diminution du taux de substitution peut-être à cause d'une moindre absorption des réactifs et aussi d'une décomposition des groupements méthoxy-méthyle pendant la formation des ponts interchaines.

Il est préférable d'effectuer la réaction de méthoxy-méthylation sur le fil de polyundécanamide non étiré dont la cristallinité est faible. Si l'on opère avec le fil étiré, c'est-à-dire dans un état plus cristallin l'allongement élastique final est bien moindre. Cela conduit à penser, comme il est normal, que la substitution se produit d'abord, dans les régions amorphes. Elle est donc assez irrégulière, le long des chaînes macromoléculaires puisque dans cette première phase réactionnelle les régions cristallines restent inaltérées. Il est aussi possible qu'une légère désorientation des macromolécules se produise pendant la réaction de méthoxy-méthylation.

Comme il a été indiqué, il n'est pas avantageux, en ce qui concerne les propriétés élastiques d'utiliser des groupes alcoylés autres que des méthoxyles. Il semble que les groupements $-\text{CH}_2\text{OCH}_3$ ou $-(\text{CH}_2\text{O})_n-\text{CH}_3$ soient suffisamment volumineux pour écarter les chaînes macromoléculaires et pour créer le désordre

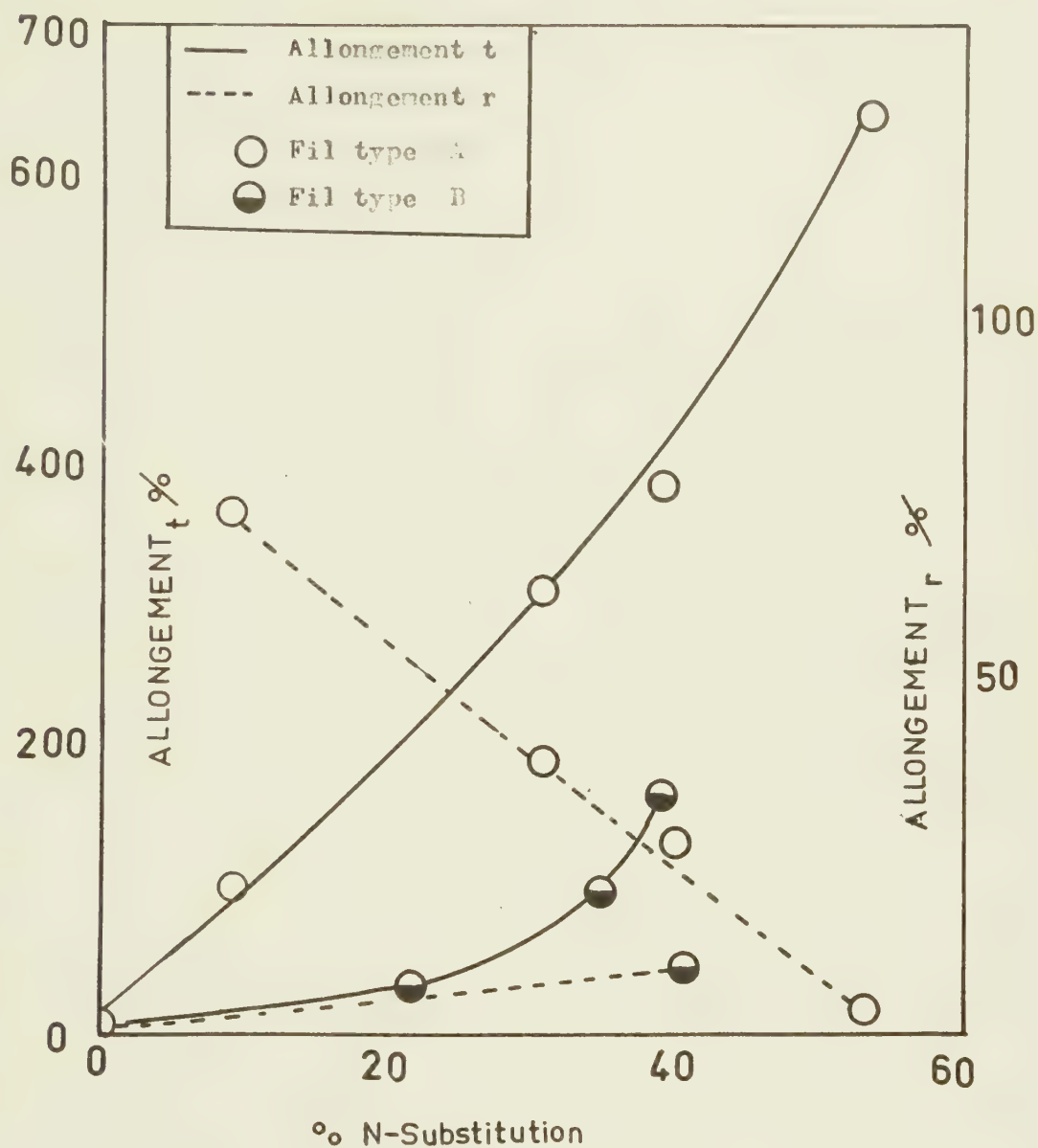


Fig.23 :- Polyundécanamide N-méthoxyméthylé.
Allongement total et allongement résiduel
en fonction de la N-substitution.

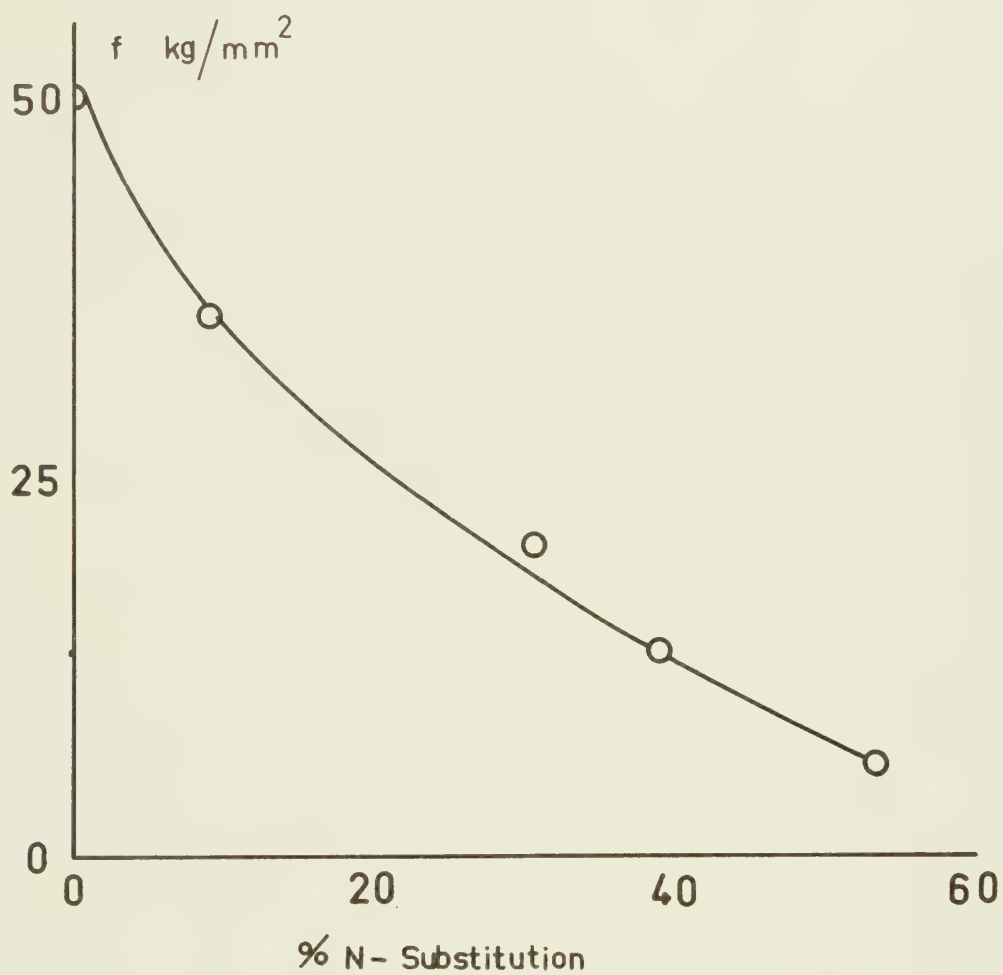


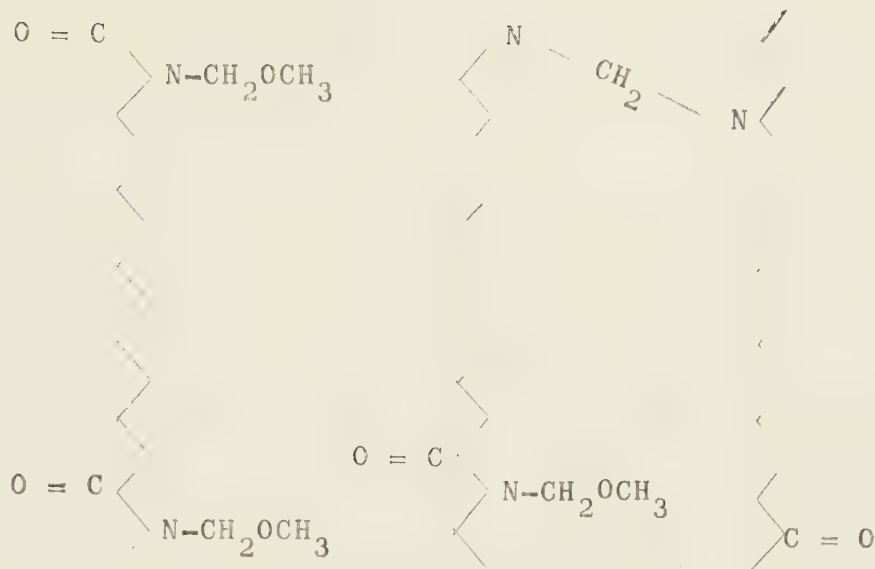
Fig.24 :- Polyundécanamide N-méthoxy méthylé.

Force de rupture en fonction de N-substitution.

nécessaire. Dans tous les cas l'élasticité demeure comparable à celle du fil de polyundécanamide méthoxy-méthylé.

ELASTICITE CAOUTCHOUTIQUE (24, 25)

L'élasticité caoutchoutique est liée à l'existence de macromolécules ayant une flexibilité interne suffisante pour qu'elles puissent être repliées sur elles-mêmes en l'absence de tout effort de traction. Il est nécessaire en outre que ces macromolécules, lorsqu'elles ont été étirées et paralélisées par traction, ne conservent pas l'état ordonné cristallin qu'elles ont ainsi acquis. Il faut donc qu'elles n'exercent pas entre elles de fortes interactions latérales qui les maintiendraient dans cet état ordonné. Ces deux conditions sont satisfaites par le caoutchouc et les élastomères synthétiques classiques. C'est ainsi que les polyamides qui fournissent d'excellentes fibres textiles n'ont aucune propriété de haute élasticité. En effet, bien qu'elles possèdent une flexibilité interne convenable, les fortes interactions hydrogène qui assurent leur cohésion moléculaire facilitent leur arrangement cristallin et les maintiennent dans cet état en l'absence de toute tension. La substitution de l'hydrogène à l'azote, par des groupements atomiques, supprime les interactions hydrogène et, si ces groupements sont eux-mêmes incapables de donner de fortes interactions entre chaînes, les chaînes polyamidiques retrouvent leur mobilité interne et augmentent l'élasticité caoutchoutique. C'est ce qui avait été observé lors de la N-alcoylation du polyundécanamide (14), du polyhexaméthylène adipamide et d'autres polyamides ou encore lors de la méthoxyméthylation du Nylon 6/6 (11). Les présentes observations sur la N-alcoxyméthylation du polyundécanamide apportent une nouvelle confirmation à ces conclusions et justifient les hypothèses qui sont à la base de la théorie de l'élasticité caoutchoutique.



Le pontage des polyamides linéaires modifie considérablement leurs propriétés de haute élasticité. Comme il fallait s'y attendre, nous avons observé que l'allongement élastique diminue lorsque le degré de réticulation s'accroît, tandis que la fibre devient cassante, dure, infusible, et insoluble. Cependant une faible réticulation améliore nettement les qualités de haute élasticité en réduisant les phénomènes visco-élastiques, par suite des liaisons résistantes créées de place en place entre les macromolécules et empêchant leur fluage au cours de l'étirement.

B i b l i o g r a p h i e.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118	119	120	121	122	123	124	125	126	127	128	129	130	131	132	133	134	135	136	137	138	139	140	141	142	143	144	145	146	147	148	149	150	151	152	153	154	155	156	157	158	159	160	161	162	163	164	165	166	167	168	169	170	171	172	173	174	175	176	177	178	179	180	181	182	183	184	185	186	187	188	189	190	191	192	193	194	195	196	197	198	199	200	201	202	203	204	205	206	207	208	209	210	211	212	213	214	215	216	217	218	219	220	221	222	223	224	225	226	227	228	229	230	231	232	233	234	235	236	237	238	239	240	241	242	243	244	245	246	247	248	249	250	251	252	253	254	255	256	257	258	259	260	261	262	263	264	265	266	267	268	269	270	271	272	273	274	275	276	277	278	279	280	281	282	283	284	285	286	287	288	289	290	291	292	293	294	295	296	297	298	299	300	301	302	303	304	305	306	307	308	309	310	311	312	313	314	315	316	317	318	319	320	321	322	323	324	325	326	327	328	329	330	331	332	333	334	335	336	337	338	339	340	341	342	343	344	345	346	347	348	349	350	351	352	353	354	355	356	357	358	359	360	361	362	363	364	365	366	367	368	369	370	371	372	373	374	375	376	377	378	379	380	381	382	383	384	385	386	387	388	389	390	391	392	393	394	395	396	397	398	399	400	401	402	403	404	405	406	407	408	409	410	411	412	413	414	415	416	417	418	419	420	421	422	423	424	425	426	427	428	429	430	431	432	433	434	435	436	437	438	439	440	441	442	443	444	445	446	447	448	449	450	451	452	453	454	455	456	457	458	459	460	461	462	463	464	465	466	467	468	469	470	471	472	473	474	475	476	477	478	479	480	481	482	483	484	485	486	487	488	489	490	491	492	493	494	495	496	497	498	499	500	501	502	503	504	505	506	507	508	509	510	511	512	513	514	515	516	517	518	519	520	521	522	523	524	5
---	---	---	---	---	---	---	---	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	---

- 1/ - G. SWANN Plastics Institute Trans. Journ.
XXV, 56 (1957).
- 2/ - W.E. CATLIN, E.P. CZERWIN et R.H. WILEY,
J. Polymer Science II, 412 (1947).
- 3/ - G. CHAMPETIER et Coll. . Bull. Soc. Chim. 1956, p. 853.
G. CHAMPETIER et M. LAVALOU
Bull. Soc. Chim. 1958, p. 261.
G. CHAMPETIER et R. AELION
Comptes Rendus, 224, 1947, p. 346.
G. CHAMPETIER, B. CHAUVEL, M. LAVALOU,
Comptes Rendus, 246, 1958, p. 428.
- 4/ - M. LAVALOU Thèse Paris 1958.
- 5/ - G. CHAMPETIER, M. LAVALOU, J. PIED
Bull. Soc. Chim. France, 708 (1958).
- 6/ - E.L. WITTBECKER, R.C. HOUTZ, W.W. WATKINS
Ind. Eng. Chem. 40, 875 (1948).
- 7/ - W. KERN Symposium International de Chimie
macromoléculaire, Prague, Septembre
1957.

W. KERN et R.C. SCHULZ Angew. Chem. 69, 153, (1957).
- 8/ - G. CHAMPETIER Dérivés cellullosiques, DUNOD,
Paris 1947.
- 9/ - M. LAGACHE Thèse Paris 1952.
- 10/ - J. LEBRAS et A. DELALANDE,
Les dérivés chimiques du caoutchouc
naturel DUNOD Paris 1950.
- 11/ - T.L. CAIRNS, H.D. FOSTER, A.W. LARCHAR, A.K. SCHNEIDER
et R.S. SCHREIBER J. Amer. Chem. Soc. 71, p. 651 (1949)
- 12/ - J.R. LEWIS et R.J. REYNOLDS,
Chem. and Ind. p. 958 (1951)
B. SCHNEIDER Brevet américain 2.441.085 mai 4, 1948.

LEWIS et LOASBY, Brevet anglais 583.014, 1944.
LEWIS, Mc. CREATH, REYNOLDS
Imperial Chemical Industries
Brevet anglais 582.520, 1944.

- 13/ - H.C. HAAS, S.G. COHEN, A.C. OGLESBY et E.R. KARLIN
J. Polymer Science XV, 427 (1955).
- 14/ - R. AELION
Annales de chimie 3, 5 (1948).
- 15/ - WALTZ et TAYLOR
Analytical Chemistry, 448-50 (1947).
- 16/ - M. CLASPER et J. HASLAM Analyst, 74, 224-37 (1949).
- 17/ - A. WEISSBERGER, "Organic Analysis" Vol. I, Interscience
Publishers. N.Y.
A. LACOURT, "La pratique de la microanalyse",
DUNOD Paris.
SMITH et SHRINER "Examinations of New Organic
Compounds" John WILEY and Sons
New-York.
- 18/ - B.M. SHAW,
J. Soc. Chem. Ind. (London)
66, 147 (1947).
- 19/ - ZEISEL et MORGAN
Ind. Eng. Chem. Anal. Edition
18, 500 (1946).
- 20/ - G. CHAMPETIER et R. AELION
Bull. Soc. Chim. France, 1948, p.683.
- 21/ - J. KHALADJI
Thèse Paris 1955.
- 22/ - P. CHEVENARD et G. CHAMPETIER
Bull. Soc. Chim. France 13, 464,
(1946).
- 23/ - H. SEKIGUCHI
Bull. Soc. Chim. France 1960, 1.839.
- 24/ - P.J. FLORY
"Principles of Polymer Chemistry"
Rubber elasticity, p. 432, Cornell
University Press. New-York 1953.
- 25/ - G. CHAMPETIER
"Chimie macromoléculaire" p. 205,
Armand Colin Paris.

C o n c l u s i o n s .

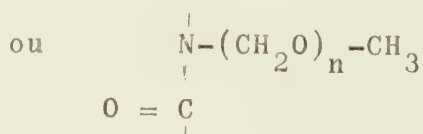
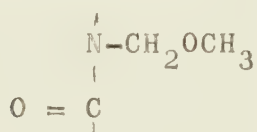
=====

C'est un fait bien connu que les liaisons hydrogène entre les chaînes macromoléculaires jouent un rôle très important. Elles sont responsables des propriétés remarquables tant mécaniques que physiques ou chimiques de ces composés. Le polyundécanamide, obtenu par polymérisation de l'acide amino-11 undécanoïque, présente de fortes interactions hydrogène et en conséquence possède une grande résistance à la traction accompagnée d'une certaine élasticité, un point de fusion élevé, une haute cristallinité, une insolubilité dans les solvants courants etc.... La suppression partielle ou totale des liaisons hydrogène apporte des modifications profondes dans les propriétés. A cette fin, nous avons substitué l'atome d'hydrogène des fonctions amide distribuées le long de la chaîne macromoléculaire par des groupes alcoxy et aryloxy méthylés.

REACTION DE METHOXYMETHYLATION DU POLYUNDECANAMIDE EN MILIEU
HOMOGENE;

Nous avons fait réagir le formaldéhyde et l'alcool méthylique sur le polyundécanamide dissous dans l'acide formique pur. Diverses concentrations des réactifs permettent de déterminer les conditions optimales de la réaction. Le taux de substitution obtenu, est de l'ordre de 55% pour une durée de réaction de 30 minutes. En prolongeant celle-ci une réaction de pontage apparaît et se développe peu à peu; finalement, le produit de la réaction devient très visqueux, tridimensionnel, infusible et insoluble. Le dosage des groupements méthoxyle et du formaldéhyde combiné, permettent de déterminer le taux de substitution et la constitution du polyundécanamide N-méthoxyméthylé. Nous avons aussi préparé d'autres polymères modifiés : polyundécanamide N-éthoxyméthylé, N-propoxyméthylé, etc....

Dans le cas du polyundécanamide N-méthoxyméthylé, la température de fusion (ramollissement) baisse au fur et à mesure que le taux de substitution augmente. La diminution devient rapide au-delà d'un taux de substitution de 25-26%. Les autres produits comme le polyundécanamide N-éthoxyméthylé, etc.... fondent à une température inférieure à celle du polymère N-méthoxyméthylé. Ces observations peuvent s'expliquer par la répartition topochimique des groupements substituants le long des chaînes polyamidiques et par l'encombrement stérique de ces groupements provoquant un fort écartement des chaînes macromoléculaires et une diminution de la cristallinité avec affaiblissement des liaisons hydrogène subsistantes et des interactions Van der Waals assurant la cohésion moléculaire. Le polyundécanamide N-méthoxyméthylé devient soluble dans l'alcool éthylique. Il est sensible à la chaleur qui provoque la formation de produits réticulés, infusibles, insolubles et cassants. On peut déduire la structure du polyundécanamide N-méthoxyméthylé d'après son mode de préparation, et en comparant les spectres d'absorption infra-rouge du polyundécanamide et de son dérivé N-méthoxyméthylé. Nous lui avons attribué la structure suivante.



Le polyundécanamide N-méthoxyméthylé, étant sensible à l'action de la chaleur il ne peut pas être filé à l'état fondu. Nous avons pu le filer en solution, L'allongement récupérable indique bien que le fil obtenu est hautement élastique.

REACTION DE METHOXYMETHYLATION DU POLYUNDECANAMIDE EN MILIEU HETEROGENE.

Nous avons effectué la réaction de méthoxyméthylation directement sur le fil de polyundécanamide. Les réactifs, formaldéhyde et alcool méthylique, sont utilisés en

fibre devient cassante, dure et infusible. Cependant, une faible réticulation améliore nettement les qualités de haute élasticité en réduisant les phénomènes viscoélastiques.

DEUXIÈME THESE

Propositions données par la Faculté

Pontage dans les macropolymères

Vu et approuvé :

Paris, le 1^{er} Février 1962

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Marc ZAMANSKY

Vu et Permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris

Jean ROCHE



